



# Comprendre les titrages - Représentations d'élèves de première et terminale scientifiques et effets de quelques variables

Laure Gauchon

## ► To cite this version:

Laure Gauchon. Comprendre les titrages - Représentations d'élèves de première et terminale scientifiques et effets de quelques variables. Autre. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2008. Français. NNT: . tel-00954787

**HAL Id: tel-00954787**

**<https://theses.hal.science/tel-00954787>**

Submitted on 3 Mar 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Université PARIS DIDEROT – Paris 7**

**UFR de Physique**

**Laboratoire de Didactique des Sciences Physiques**

**DOCTORAT de didactique des disciplines**

**Option didactique des Sciences Physiques**

**Laure GAUCHON**

**Comprendre les titrages**

**Représentations d'élèves de première et terminale scientifiques  
et  
effets de quelques variables**

**Thèse dirigée par Martine MEHEUT**

Soutenue le 17 Octobre 2008

**Jury**

M. Alain DUMON, rapporteur

M. Ludovic JULLIEN

Mme Martine MEHEUT

Mme Andrée TIBERGHIE

M. Georgios TSAPARLIS, rapporteur

M. Michel VIGNERON

## Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement Martine Méheut qui a dirigé cette thèse. Nos nombreuses discussions sources de conseils, de remises en question m'ont permis d'approfondir ma réflexion et de mener cette thèse à son terme. Une mutation pour l'académie de Grenoble, d'heureux évènements familiaux ont rythmé mon travail, je lui suis très reconnaissante de m'avoir accordé sa confiance pendant ces nombreuses années.

Je remercie vivement Monsieur Georgios Tsaparlis, Professeur associé de Didactique des sciences à l'Université de Ioannina (Grèce) et Monsieur Alain Dumon, Professeur des Universités à l'IUFM d'Aquitaine, d'avoir accepté de rapporter ce travail et d'avoir autorisé la soutenance.

Je remercie également Madame Andrée Tiberghien, Directrice de recherche C.N.R.S., d'avoir accepté de siéger au jury de thèse.

Je suis très honorée de la participation au jury de Monsieur Ludovic Jullien, membre du Conseil National des Programmes et de Monsieur Michel Vigneron, I.A-I.P.R. de l'Education Nationale. Je les remercie de l'intérêt qu'ils portent à ce travail.

Mes remerciements vont aussi aux nombreux collègues de lycée qui ont accepté de faire passer les questionnaires et à leurs élèves. Sans leur collaboration, ce travail n'aurait pu aboutir.

J'adresse de chaleureux remerciements à tous les membres du LDSP. J'ai pu apprécier leur soutien et leur gentillesse. En particulier, je remercie Isabelle Kermen, ses réflexions ont nourri mon travail. Je remercie également Laurence Viennot et Cécile de Hosson pour leur enthousiasme communicatif à faire de la didactique.

Je tiens à remercier les élèves du CAP Employé Technique de Laboratoire du Lycée Liberté de Romainville (93) à qui j'ai enseigné la chimie de 2000 à 2003. Ils sont à l'origine de mes premières questions de recherche. Mes remerciements vont aussi aux collègues et à l'équipe de direction de cet établissement pour les conseils et les encouragements prodigués lors de mes débuts dans le métier d'enseignant.

Je n'oublie pas parents et amis qui ont accueilli Eric, Jules et Basile les jours de travail, notamment durant cette dernière année de rédaction. Je leur adresse toute mon affection.

A Eric, Jules et Basile, merci pour votre patience et votre soutien sans faille.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
 <b>Chapitre 1 – A propos des titrages : analyse de contenu et analyse des programmes de première et terminale scientifiques</b>	 <b>12</b>
1. Dosages et titrages	12
2. Evolution du système chimique lors d'un titrage	12
3. A propos des transformations chimiques	13
4. La place des titrages dans les programmes de première et terminale scientifiques	14
4.1. Objectifs relatifs à l'enseignement des titrages en première scientifique	14
4.2. Objectifs relatifs à l'enseignement des titrages en terminale scientifique	16
4.3. Les nouveautés du programme et les principes qui ont guidé les choix des auteurs du programme	17
4.3.1. Evolution du système chimique au cours du titrage et définition de l'équivalence	17
4.3.2. Choix des techniques de suivi de titrage	18
 <b>Chapitre 2 – Cadre théorique</b>	 <b>20</b>
1. Des erreurs aux représentations et conceptions	21
2. Revue de travaux sur les difficultés des étudiants lors de l'apprentissage de la stoechiométrie et des titrages	22
2.1. Revue de travaux relatifs à la compréhension de la stoechiométrie	22
2.1.1. Une difficile perception de la stoechiométrie par les élèves	23
2.1.2. Des difficultés avec les proportions de réactifs	24
2.1.3. Stoechiométrie et équation de réaction	24
2.1.4. Des difficultés à propos des réactifs limitants et des excès de réactifs	25
2.2. Revue de travaux relatifs à la compréhension des titrage	26
2.2.1. Résultats relatifs à la compréhension du déroulement du titrage	26
2.2.2. Résultats relatifs aux techniques de suivi de titrage utilisées	28
2.3. Synthèse et hypothèses de recherche	29
3. Optimiser l'enseignement /apprentissage des titrages par l'analyse de variables didactiques	31
3.1. A propos des variables didactiques	32

3.2. Analyse a priori des variables mises en jeu lors de l'enseignement des titrages dans le secondaire	33
4. Utiliser des représentations graphiques pour l'acquisition de contenus théoriques	34
4.1. Savoir-faire et difficultés des élèves lors de l'utilisation de représentations graphiques	34
4.2. Relations entre données expérimentales, représentations graphiques et contenus théoriques	35
4.3. Synthèse et hypothèses de recherche	36
5. Problématique	37
5.1. Questions de recherche relatives à la notion de réactif limitant	38
5.2. Questions de recherche relatives à l'étude de titrages en première scientifique	40
5.3. Questions de recherche relatives à l'effet de quelques variables mises en jeu lors de l'étude de titrages	42

### **Chapitre 3 – Etude de la stoechiométrie en classe de seconde : des conceptions des élèves à la compréhension de la notion de réactif limitant 44**

1. Méthodologie	44
1.1. Présentation des questionnaires	44
1.2. Présentation des échantillons	46
2. Résultats	46
2.1. Analyse des réponses pour des réactifs dans le même état physique	47
2.1.1. Enoncés et explicitation des catégories de réponses	47
2.1.2. Résultats	48
2.2. Analyse des réponses pour des réactifs dans différents états physiques	51
2.2.1. Enoncés et explicitation des catégories de réponses	51
2.2.2. Résultats de la situation 3 : craie et acide chlorhydrique	52
2.2.3. Résultats de la situation 4 : fer (solide) et solution de sulfate de cuivre	53
3. Discussion	54
4. Conclusions et perspectives	57

### **Chapitre 4 – Compréhension des titrages en classe de première scientifique Représentation des élèves et premières études de variables didactiques 59**

1. Méthodologie	60
1.1. Présentation générale des questionnaires	60
1.1.1. Elaboration des questionnaires	60

1.1.2. Description des questionnaires	61
1.1.2.1. Questionnement « Composition du système chimique »	61
1.1.2.2. Questionnement « Variation »	61
1.2. Présentation de la population	62
1.3. Conditions de passation des questionnaires	63
1.4. Méthode d'analyse des données	64
2. Résultats et analyses	65
2.1. Questionnement « Composition du système chimique »	65
2.1.1. Titrage d'oxydoréduction avec changement de couleur de la solution	65
2.1.1.1 Contenu Théorique	65
2.1.1.1.1. Titrage du diiode par les ions thiosulfate	65
2.1.1.1.2. Titrage des ions fer II par les ions permanganate	66
2.1.1.2. Présentation des énoncés	66
2.1.1.3. Explicitation des catégories de réponses	67
2.1.1.4. Résultats	68
2.1.1.4.1. Résultats concernant le titrage du diiode par les ions thiosulfate	69
2.1.1.4.2. Résultats concernant le titrage des ions fer II Par les ions permanganate	73
2.1.2. Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique	76
2.1.2.1. Contenu théorique	76
2.1.2.2. Présentation de l'énoncé	78
2.1.2.3. Explicitation des catégories de réponses	78
2.1.2.4. Résultats	79
2.1.3. Titrage des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique	83
2.1.3.1. Contenu théorique	83
2.1.3.2. Présentation de l'énoncé	85
2.1.3.3. Explicitation des catégories de réponses	85
2.1.3.4. Résultats	86
2.2. Questionnement « Variation de la conductance »	90
2.2.1. Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique	91
2.2.1.1. Présentation de l'énoncé	91
2.2.1.2. Résultats	92
2.2.2. Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique	95
2.2.2.1. Présentation de l'énoncé	95
2.2.2.2. Résultats	96

<b>3. Discussion</b>	<b>100</b>
3.1. Comment les élèves décrivent-ils le système chimique avant et après l'équivalence ?	101
3.2. En quoi les représentations dépendent-elles du questionnement ?	103
3.3. En quoi les raisonnements des élèves dépendent-ils du type de suivi du titrage ?	104
3.4. Retrouve-t-on dans les explications des élèves des difficultés de compréhension relatives aux notions de réactif limitant de transformation chimique et réaction chimique ?	106
3.5. Premières conclusions et perspectives	108

## **Chapitre 5 – Compréhension des titrages en classe de terminale scientifique**

<b>Etude des effets de quelques variables</b>	<b>110</b>
1. Méthodologie	112
1.1. Présentation générale des questionnaires	112
1.1.1. Questionnement « Composition du système chimique »	113
1.1.2. Questionnement « Variation »	113
1.2. Présentation des échantillons	114
1.3. Conditions de passation des questionnaires	116
1.4. Méthode d'analyse des données	116
2. Résultats et analyses	116
2.1. Questionnement « Composition du système chimique »	117
2.1.1. Titrage avec changement de couleur de la solution mettant en jeu une réaction d'oxydoréduction : titrage des ions fer II par les ions permanganate	117
2.1.1.1. Contenu théorique	117
2.1.1.2. Présentation de l'énoncé	118
2.1.1.3. Explicitation des catégories de réponses	118
2.1.1.4. Résultats	119
2.1.2. Titrage acido-basique : titrage des ions oxonium par les ions Hydroxyde	124
2.1.2.1. Contenu théorique	124
2.1.2.1.1. Suivi du titrage à l'aide d'un indicateur coloré : le bleu de bromothymol	125
2.1.2.1.2. Suivi pHmétrique du titrage	125

2.1.2.1.3. Suivi conductimétrique du titrage	126
2.1.2.2. <i>Présentation des énoncés</i>	127
2.1.2.3. <i>Explicitation des catégories de réponses</i>	129
2.1.2.4. <i>Résultats</i>	130
2.1.2.4.1. Suivi conductimétrique du titrage	132
2.1.2.4.2. Titration avec indicateur coloré	136
2.1.2.4.3. Suivi pHmétrique du titrage	141
2.1.3. Titration avec réaction de précipitation : titration des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique	145
2.1.3.1. <i>Contenu théorique</i>	145
2.1.3.2. <i>Présentation de l'énoncé</i>	146
2.1.3.3. <i>Explicitation des catégories de réponses</i>	147
2.1.3.4. <i>Résultats</i>	148
2.2. Questionnement « Variation »	151
2.2.1. Titration acido-basique avec suivi pHmétrique	152
2.2.1.1. <i>Présentation de l'énoncé</i>	152
2.2.1.2. <i>Résultats</i>	153
2.2.2. Titration acido-basique avec suivi conductimétrique	158
2.2.2.1. <i>Présentation de l'énoncé</i>	158
2.2.2.2. <i>Résultats</i>	159
2.2.3. Titration par précipitation avec suivi conductimétrique	163
2.2.3.1. <i>Présentation de l'énoncé</i>	163
2.2.3.2. <i>Résultats</i>	165
3. Discussion	168
3.1. Comment les élèves de terminale scientifique décrivent-ils l'évolution du système chimique au cours d'un titrage ?	169
3.1.1. Manifestation de la conception du type « mélange » avant l'équivalence	169
3.1.2. Discussion au sujet des réponses de type « réactifs et produits » avant l'équivalence dans le cas du titrage par oxydoréduction des ions fer II par les ions permanganate	170
3.1.3. Discussion au sujet des réponses de type « deux réactifs » après l'équivalence	171
3.2. Etude des effets de quelques variables	172
3.2.1. Description par les élèves de l'évolution du système chimique selon la technique de suivi	172
3.2.2. Comment les élèves utilisent-ils les informations apportées par	



différentes techniques de suivi ?	175
3.2.3. Comment les élèves interprètent-ils les différentes représentations graphiques : variation de conductance et variation e pH ?	176
4. Conclusion	180
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>183</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>189</b>
<b>Annexes</b>	<b>195</b>
Annexe 1 : Enoncés utilisés pour l'étude de la stoechiométrie en seconde	195
Annexe 2 : Protocoles d'entretiens préalables à l'étude des titrages	197
Annexe 3 : Enoncés utilisés pour l'étude des titrages en première scientifique	
Questionnement « Composition du système chimique »	212
Annexe 4 : Enoncés utilisés pour l'étude des titrages en première scientifique	
Questionnement « Variation »	220
Annexe 5 : Enoncés utilisés pour l'étude des titrages en terminale scientifique	
Questionnement « Composition du système chimique »	224
Annexe 6 : Enoncés utilisés pour l'étude des titrages en terminale scientifique	
Questionnement « Variation »	234

## Introduction

Nous examinons dans cette thèse la compréhension des titrages par des élèves du secondaire, issus d'un cursus scientifique en France. L'étude des titrages fait intervenir les concepts de transformation et de réaction chimique, de stoechiométrie. Ces notions ont fait l'objet de nombreuses recherches en didactique depuis le début des années 1980.

En ce qui concerne les notions de transformation et réaction chimique, bon nombre de travaux ont exploré les représentations des élèves (Méheut, 1989 ; Brosnan, 1990, Andersson, 1990 ; Stavridou et Solomonidou, 1989, 1994). Ces travaux mettent en évidence les difficultés de compréhension du concept de transformation chimique, en particulier une difficile distinction entre transformation chimique et transformation physique. Brosnan (1990) et Andersson (1990) ont établi une catégorisation des types d'explications repérées chez les élèves et une catégorisation des causes des transformations proposées par les élèves. Plus récemment, Tsaparlis (2003) a approfondi les résultats précédents en s'intéressant à la distinction faite entre phénomène chimique et réaction chimique par des lycéens et des étudiants grecs de première année universitaire. L'ensemble de ces études montre l'importance cruciale de la construction des concepts de transformation et de réaction chimique lors de l'enseignement, étape par étape. En ce qui concerne la stoechiométrie, un certain nombre de travaux (Frazer et Servant, 1986, 1987 ; Schmidt, 1990 ; Huddle et Pillay, 1996 ; Boujaoude et Barakat, 2000 ; Arasasingham et al., 2004) ont montré les difficultés des élèves et des étudiants à résoudre des problèmes de stoechiométrie. Dans ces études, les tâches proposées aux étudiants nécessitent l'usage d'outils algorithmiques. Les résultats mettent en évidence des difficultés au niveau de la compréhension des concepts. De plus, Stamovlasis et al. (2005) ont montré que la capacité à résoudre des problèmes à l'aide d'outils algorithmiques est indépendante de la bonne compréhension des concepts sous-jacents. Ces résultats démontrent les limites de l'enseignement usuel de la stoechiométrie à l'aide de formules et d'algorithmes.

Nous nous intéressons aux titrages car il nous semble que leur étude est l'occasion d'approfondir les connaissances sur les transformations chimiques. Notre recherche tend donc à déterminer dans quelle mesure il est possible d'exploiter l'étude d'un titrage pour approfondir la réflexion des élèves sur les notions de transformation chimique, de stœchiométrie et de réactif limitant. De plus, le titrage s'avère une source de nombreuses applications concrètes issues de la vie quotidienne (dosage des eaux naturelles et autres produits d'usage domestique). Le dosage tient d'ailleurs une place non négligeable dans l'enseignement secondaire, avec un

place centrale dans un chapitre intitulé « Mesure chimique » du nouveau programme de première scientifique (B.O. n°7, 2000) en application depuis la rentrée 2001. Pour les élèves, le but de telles manipulations est clair et motivant : par exemple, vérifier que la teneur en acide phosphorique respecte bien la législation dans une boisson gazeuse. L'équivalence est, d'un point de vue pratique, très accessible : changement de couleur, saut de pH... Mais une compréhension théorique de cette équivalence n'est sans doute pas évidente. Sans négliger le fait que de telles expériences donnent du sens à l'enseignement de la chimie, il est légitime de se demander si une focalisation sur l'équivalence dans le seul but de déterminer une concentration ne serait pas trop exclusive et négligerait les possibilités d'approfondissement théorique sur les transformations et réactions chimiques par les élèves. Nous menons donc notre recherche sur la compréhension du déroulement du titrage dans son intégralité : du premier ajout de solution titrante jusqu'à l'ajout en excès de solution titrante.

Notre démarche se situe dans une perspective de recherche de type ingénierie didactique. Nous nous plaçons dans un cadre d'ingénierie didactique « classique » tel que le qualifie Michèle Artigue (1988).

*« On considère un point du système didactique dont le fonctionnement apparaît, pour des raisons qui peuvent être de nature diverse, peu satisfaisant. On analyse ce point de fonctionnement et les contraintes qui tendent à en faire un point d'équilibre du système puis, en jouant sur ces contraintes, on cherche à déterminer les conditions d'existence d'un point de fonctionnement plus satisfaisant. »* (Artigue, 1988, p.289)

Dans ce même article, Artigue insiste sur la nécessité d'un certain nombre d'analyses préalables à la conception de situations didactiques de l'ingénierie. Nous en retenons quelques-unes qui nous semblent indispensables :

- l'analyse épistémologique des contenus visés par l'enseignement ;
- l'analyse de l'enseignement usuel et de ses effets ;
- l'analyse des conceptions des élèves, des difficultés et des obstacles qui freinent l'évolution conceptuelle des élèves.

Ces analyses s'appuient, bien sûr, sur les connaissances didactiques déjà acquises dans le domaine étudié.

On peut alors envisager de concevoir des situations didactiques pour améliorer l'apprentissage de la connaissance visée.

Dans un premier chapitre, nous présentons l'analyse des savoirs visés et l'analyse des programmes actuellement en vigueur dans les classes du secondaire.

Dans un second chapitre, nous précisons le cadre théorique de notre étude. Nous spécifions dans une première partie l'usage, dans notre recherche, des notions de conception et représentation. Une deuxième partie est constituée de l'analyse bibliographique relative aux difficultés des élèves avec les notions de stoechiométrie et de titrage. Elle nous permet de synthétiser les conceptions et les difficultés de compréhension des élèves relatives à ces notions. Dans une troisième partie, nous précisons le cadre théorique que nous empruntons à la *Théorie des Situations Didactiques*, de Brousseau. Nous présentons quelques variables didactiques mises en jeu lors de l'étude des différents titrages, l'objectif est d'étudier leurs effets (Brousseau, 1982) sur la compréhension des élèves. Ce qui nous permettra de proposer des perspectives sur des stratégies d'enseignement/apprentissage du titrage. Dans une quatrième partie, nous étudions les résultats de recherche à propos de l'usage de représentations graphiques en sciences. Nous nous appuyons par la suite sur ces résultats pour étudier les titrages avec suivi conductimétrique et pHmétrique. En conclusion de ce second chapitre, nous présentons notre problématique.

Les deux chapitres suivants traitent d'analyses de conceptions et de représentations. L'analyse bibliographique met en relief en effet des lacunes sur certains points dont l'étude nous a semblé indispensable pour mener à bien notre recherche sur les titrages. Il s'agit, dans le troisième chapitre, d'approfondir les apports de la didactique en matière de compréhension de la notion de réactif limitant par des élèves de seconde. Puis, dans le quatrième chapitre, il s'agit de préciser les représentations et les difficultés de compréhension des élèves à propos des titrages lorsqu'ils les étudient pour la première fois en première scientifique. L'étude de quelques variables est également amorcée.

Dans le cinquième chapitre, nous approfondissons, en classe de terminale scientifique, l'étude des représentations des élèves puis nous étudions plus systématiquement les effets de quelques variables sur la compréhension des titrages.

Nous terminons par la synthèse des résultats obtenus aux études sur les réactifs limitants d'une part et sur les titrages d'autre part. Nous pouvons énoncer des conclusions quant aux obstacles repérés et, en nous appuyant sur l'analyse des effets de variables didactiques, ouvrir des perspectives sur le développement de stratégies d'enseignement.

## **Chapitre 1**

### **A propos des titrages : analyse de contenu et analyse des programmes de première et terminale scientifiques**

Ce chapitre présente une analyse du contenu relatif aux titrages. Après avoir rappelé dans une première partie la distinction entre dosage et titrage, nous décrivons dans une seconde partie ce qui se passe au cours d'un titrage. Nous précisons, dans une troisième partie, le concept de transformation chimique. Enfin, dans une quatrième partie, nous menons une analyse de l'enseignement des titrages dans les classes du première et terminale scientifique selon les programmes en vigueur.

## **1. Dosages et titrages**

Un dosage est la détermination d'une concentration ou d'une teneur massique, quelle que soit la méthode employée : chimique ou physique.

Certains dosages sont basés sur une propriété physique qui caractérise la substance à doser. Un dosage par mesure d'absorbance (dosage spectrophotométrique), un dosage par mesure de conductance (dosage conductimétrique) en sont des exemples.

Un titrage est un cas particulier de dosage. C'est la détermination d'une concentration inconnue à l'aide d'une solution dont on connaît le titre, par transformations chimiques entre la substance à doser et la substance titrante. C'est une méthode chimique ; elle repose sur la réactivité chimique de la substance à doser et non sur ses propriétés physiques. La réaction chimique doit être totale et rapide.

Tous les titrages sont donc des dosages mais tous les dosages ne sont pas des titrages.

## **2. Evolution du système chimique lors d'un titrage**

Un titrage consiste en une succession d'opérations visant à consommer l'espèce chimique contenue dans la solution à doser lors d'ajouts de quantités connues d'un réactif titrant, ceci jusqu'à l'équivalence. On peut décrire le processus de titrage selon les trois parties suivantes :

- avant l'équivalence, l'espèce chimique à titrer se transforme de façon totale et instantanée à chaque addition de solution titrante ;
- l'équivalence intervient pour un volume de solution titrante ajouté tel que la quantité de matière ajoutée de l'espèce titrante soit égale à la quantité de matière initiale de l'espèce titrée, on peut dire alors qu'il y a changement de réactif limitant ;
- après l'équivalence, l'espèce chimique titrante est ajoutée en excès.

Il existe une diversité de titrages. Les réactions chimiques mises en jeu peuvent être acido-basiques, d'oxydoréduction, de précipitation, de complexation. Les techniques de suivi de titrage sont diverses : suivi spectrophotométrique, conductimétrique, pH-métrique, avec indicateur coloré, avec changement de couleur de la solution. Nous distinguons les titrages avec indicateur coloré où il y a ajout dans le système d'une espèce chimique, qui n'intervient pas dans la réaction de titrage, dont la couleur change à l'équivalence et les titrages avec changement de couleur de la solution dû à des espèces chimiques intervenant dans la réaction chimique de titrage, par exemple la manganimétrie.

### 3. A propos des transformations chimiques

Nous avons utilisé précédemment les termes *transformation chimique* et *réaction chimique*. Dans ce paragraphe, il s'agit de spécifier dans quel cas, nous utilisons l'un ou l'autre. Nous empruntons cette distinction au programme de seconde générale en application depuis la rentrée 2000 (B.O. n°6, 1999). Cette distinction a été explicitée par les auteurs des programmes (Davous et al., 1999).

Une transformation chimique correspond à l'évolution d'un système chimique d'un état initial à un état final et une réaction chimique est le modèle théorique qui permet d'expliquer l'évolution précédente. La réaction chimique ne concerne que les espèces chimiques qui sont effectivement consommées (réactifs) ou qui apparaissent (produits) ; elle est symbolisée par l'écriture d'une équation chimique. En classe de seconde, le choix est fait de ne traiter que les cas de transformations simples, modélisées par une seule réaction chimique. Les réactions chimiques mises en jeu sont totales.

La notion d'avancement et l'utilisation de tableaux d'avancement sont enseignées en seconde pour déterminer quantitativement la composition finale du système à partir de sa

composition initiale et de l'équation de réaction chimique associée à la transformation observée.

## **4. La place des titrages dans les programmes de première et terminale scientifiques**

Le programme de chimie de première scientifique en application depuis la rentrée 2001 est paru au Bulletin Officiel n°7 du 31 août 2000, le programme de terminale scientifique en application depuis la rentrée 2002 au Bulletin officiel n° 4 du 30 Août 2001.

Ils s'inscrivent dans la continuité du programme de seconde générale.

Nous précisons dans une première partie les objectifs du programme de première scientifique relatifs à l'étude des titrages. Les titrages sont aussi étudiés en terminale S. Nous précisons les objectifs de l'enseignement de terminale dans une deuxième partie. Ce nouveau programme présente un certain nombre de nouveautés concernant l'étude des titrages par rapport aux programmes antérieurs (B.O. spécial, 1992 ; B.O. n°3, 1995). Nous les exposons dans une troisième partie et nous détaillons les principes qui ont guidé les choix des rédacteurs de ce programme.

### **4.1. Objectifs relatifs à l'enseignement des titrages en première scientifique**

Le programme de première est constitué de trois parties. La première s'intitule « La mesure en chimie » et a pour but de présenter aux élèves une activité fondamentale du chimiste : la mesure des quantités de matière. L'étude des titrages intervient dans cette partie. La seconde partie intitulée « la chimie créatrice » est une introduction à la chimie organique. Enfin la troisième partie intitulée « L'énergie au quotidien : la cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations » met en relation l'aspect énergétique des transformations de la matière avec la structure de la matière, sa cohésion.

La première partie est la plus importante en nombre d'heures d'enseignement. Après avoir montré l'intérêt de mesurer des quantités de matière dans différents domaines (surveillance et protection de l'environnement, analyses biologiques,...) et la grande diversité

des techniques utilisées, des grandeurs physiques liées aux quantités de matière (concentration, pression, volume par exemple) sont étudiées. La mesure de ces grandeurs physiques est utilisée pour l'étude quantitative d'une transformation chimique en réinvestissant et en approfondissant l'utilisation du tableau d'avancement. Parmi l'ensemble des techniques utilisées pour déterminer des quantités de matière, deux dosages sont étudiés de façon approfondie.

Le premier type de dosage étudié fait appel à une mesure physique : la conductimétrie. Dans le cas d'une solution contenant un seul type de soluté ionique, la conductance est proportionnelle à la concentration du soluté. Le dosage conductimétrique consiste à utiliser des solutions étalons pour tracer une droite d'étalonnage. La courbe est ensuite exploitée pour déterminer la concentration inconnue d'une solution.

Le second type de dosage étudié met en jeu des transformations chimiques, il s'agit donc d'un titrage. Comme le souligne le programme, il s'agit d' « *une méthode chimique, à l'aide de certaines transformations effectuées jusqu'à l'équivalence* » (B.O. n°7, 2000, p.17).

Les réactions chimiques mises en jeu dans les titrages étudiés en classe de première scientifique se limitent à des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction.

Les transformations envisagées ne font intervenir qu'une seule réaction chimique et sont totales.

Les types de titrage utilisés sont des dosages avec changement de couleur de la solution et des dosages avec suivi conductimétrique.

L'objectif énoncé dans le programme est « *la réalisation et l'exploitation d'un dosage et la compréhension de la notion d'équivalence* ». (B.O. n°7, 2001, p.200)

Les documents d'accompagnement précisent notamment la définition de l'équivalence et la méthode préconisée pour déterminer les quantités de matière :

- **L'équivalence** est définie comme « *l'état du système dans lequel le réactif titré devient le réactif limitant alors qu'avant l'équivalence le réactif limitant est le réactif titrant* » (B.O. n°7, 2000, p.201) ;
- le **tableau d'avancement**, introduit en seconde, est réinvesti pour décrire l'évolution du système au cours du titrage. A chaque ajout de réactif titrant, l'avancement atteint dans l'état final est maximal. Et cet avancement final atteint une valeur limite à l'équivalence qui correspond à l'état où le réactif titrant et le réactif titré sont tous deux intégralement consommés.



Ce programme présente des changements importants dans la manière d'enseigner les titrages. Nous y revenons dans ce chapitre au paragraphe 4.3. où nous exposons ce qui a orienté les choix du groupe d'experts en charge de la réforme du programme de chimie.

## **4.2. Objectifs relatifs à l'enseignement des titrages en terminale scientifique**

Le programme de terminale scientifique comporte quatre parties qui traitent des questions suivantes :

- « - *La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ?*
- *La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?*
- *Le sens spontané d'évolution d'un système est-il prévisible ? Et son corollaire, le sens d'évolution d'un système peut-il être inversé ?*
- *Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ? »* (B.O. n°4, 2001, p.95)

La notion de titrage est utilisée dans les deux premières parties.

Les titrages étudiés en première qui mettent en jeu la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate sont réutilisés lors de l'étude cinétique d'une transformation (première partie). Il s'agit de titrer par prélèvements successifs le diiode formé lors de transformations lentes entre, par exemple, l'eau oxygénée et les ions iodure ou les ions peroxodisulfate et les ions iodure.

Dans la deuxième partie du programme de terminale, deux nouveaux types de titrages sont étudiés : ils mettent en jeu des réactions acido-basiques. Il s'agit d'une part du titrage avec suivi pHmétrique ; la courbe représentant les variations de pH en fonction du volume de solution titrante ajouté est analysée. D'autre part, est introduit un dosage acido-basique avec indicateur coloré ; il s'agit de montrer qu'un indicateur coloré doit être convenablement choisi pour repérer l'équivalence. Il s'agit aussi de revenir par ces exemples de titrages acido-basiques sur la définition d'une transformation totale en déterminant le taux d'avancement final d'une réaction de titrage.

### **4.3. Les nouveautés du programme et les principes qui ont guidé les choix des auteurs du programme**

Dans l'ancien programme de première scientifique (B.O. spécial, 1992) et dans celui de terminale scientifique (B.O. n°3, 1995) le dosage n'était pas étudié de façon systématique. Il apparaissait dans un chapitre sur la pollution atmosphérique en classe de première avec le dosage du dioxyde de soufre par les ions permanganate. Puis en classe de terminale, une étude des titrages acido-basiques avec indicateurs colorés ou avec suivi pHmétrique était menée lors du chapitre sur les réactions acido-basiques. Dans le nouveau programme, le titrage est introduit en classe de première scientifique dans un chapitre exclusivement consacré à la mesure de quantités de matière. Ce programme est novateur à plusieurs titres par rapport à l'enseignement du dosage, en particulier en ce qui concerne la définition de l'équivalence et les techniques de suivi utilisées.

Les membres du groupe d'experts en charge de la rédaction du programme ont argumenté leurs choix dans un article (Davous et al., 2000). En introduction, ils notent que les choix opérés résultent d'une analyse des difficultés des élèves. Dans une première partie, nous rapportons leur argumentation relative à la description du processus de titrage et à la définition de l'équivalence. Puis, nous nous intéressons à leurs arguments relatifs aux différentes techniques choisies.

#### **4.3.1. Evolution du système chimique au cours du titrage et définition de l'équivalence**

Les experts soulignent les difficultés de compréhension de la notion d'équivalence : certains élèves pensent que les réactifs réagissent dans les proportions stoechiométriques seulement à l'équivalence. L'équivalence est souvent décrite par les élèves comme le moment « magique » où les réactifs réagissent (Davous et al., 1999). Le précédent programme (B.O. n°3, 1995) ne spécifiait pas de définition pour l'équivalence. Or si nous rapportons les termes utilisés pour définir l'équivalence dans un manuel scolaire correspondant à cet ancien programme :

*« Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques »* (Hachette Terminale S, 1995),

nous constatons que cette définition se focalise sur l'idée de proportions stoechiométriques, qu'elle ne mentionne pas l'existence de plusieurs transformations avant l'équivalence. La définition donnée dans le nouveau programme « *comme l'état du système dans lequel le réactif titré devient le réactif limitant alors qu'avant l'équivalence le réactif limitant est le réactif titrant* » fait davantage état d'une évolution du système chimique avant l'équivalence.

Les experts rapportent qu'une grande confusion règne dans l'esprit des élèves entre les quantités de réactifs apportées et celles réellement présentes dans le bécher et qu'ils ont du mal à établir la relation entre quantités de matière pour déterminer la concentration de la solution à titrer. Pour améliorer ces derniers points, ils préconisent l'utilisation du tableau d'avancement (introduit en seconde dans le cursus des élèves) décrivant « *l'évolution du système au cours du dosage* ». Les termes « *évolution du système au cours du dosage* » insistent sur l'étude à chaque ajout de solution titrante, sur la réalisation de bilans de matière. Cette approche du titrage insiste donc sur le fait que ce processus est une succession de transformations chimiques à chaque ajout de solution titrante avant l'équivalence et que l'équivalence correspond à la dernière transformation chimique.

#### **4.3.2. Choix des techniques de suivi de titrage**

##### ***Suivi par changement de couleur d'une solution***

Les experts justifient ce choix par une « *interprétation directe et aisée de l'observation en terme d'analyse de l'état final du système chimique après chaque ajout* » (Davous et al., 2000, p.7). Par exemple en manganimétrie, la décoloration de la solution avant l'équivalence s'interprète par la réaction des ions permanganate de couleur violette avec l'espèce titrée et par l'apparition d'ions manganèse incolores. La coloration persistante à l'équivalence s'interprète par un excès d'ions permanganate. Les experts soulignent une difficulté pratique dans le déroulement du titrage : les élèves ne savent pas s'il faut « *observer le contenu du bécher ou l'ajustement du niveau dans la burette lors des ajouts* » (Davous et al., 2000, p.7).

##### ***Suivi conductimétrique***

Les experts choisissent un titrage avec suivi conductimétrique plutôt que pH-métrie. En effet, « *lors de suivis colorimétriques ou pH-métriques, certains élèves pensent que le système ne se transforme pas lors des premiers ajouts du fait d'une faible variation de l'observable, mais seulement lors de l'addition de la goutte de réactif titrant conduisant à une forte variation de l'observable (saut de pH, changement de couleur)* » (Davous et al., 2000, p.8). De plus, ils

soulignent « *la difficulté à donner un sens chimique à la singularité géométrique (saut de pH) correspondant au point d'équivalence* ». Au contraire, les experts rappellent que la conductance varie linéairement à faible dilution, ce qui permettrait selon eux de bien faire comprendre la transformation chimique du système dès le premier ajout de réactif titrant. Et, l'interprétation de la rupture de pente semblerait plus simple que l'interprétation du saut de pH.

Cet article précise donc les objectifs des changements préconisés pour l'enseignement du dosage. Au-delà de l'étude d'une activité importante en chimie, la mesure de quantités de matière, un des objectifs consiste à améliorer la représentation que se font les élèves d'un titrage. Un autre objectif est d'appliquer et de donner du sens à l'apprentissage des bilans de matière fait en classe de seconde. Il nous semble que le titrage permettrait aussi, du fait de transformations chimiques successives dues à la même réaction chimique, de donner du sens à la distinction entre transformation et réaction chimiques.

## Chapitre 2

### - Cadre théorique -

Comme nous l'avons souligné en introduction, élaborer une stratégie d'enseignement efficiente nécessite un certain nombre d'analyses a priori. L'analyse des difficultés de compréhension des élèves, de leurs conceptions et l'analyse des effets de l'enseignement usuel sur le développement conceptuel des élèves en font partie (Artigue, 1988). Nous retrouvons des préoccupations tout à fait similaires dans le cadre théorique de l'« Educational Reconstruction » (Duit et al., 2005). Non seulement une grande importance est donnée à l'analyse du savoir scientifique mais aussi à celle des conceptions des élèves pour mener à bien le processus de « reconstruction didactique ».

Dans une première partie, nous précisons les termes de représentation et conception couramment utilisés en didactique des sciences en spécifiant l'usage que nous en faisons ici. Notre travail d'analyse des représentations et des conceptions peut s'appuyer sur un certain nombre de recherches antérieures relatives à la compréhension de la stoechiométrie et des titrages par les élèves. Nous synthétisons les résultats de ces travaux et nous en retirons les premières hypothèses de recherche dans une deuxième partie de ce chapitre.

Une des perspectives de notre travail est l'optimisation de l'enseignement/apprentissage des titrages. Du fait de la grande variété de situations qu'offre l'étude des titrages, nous nous sommes référés à la *Théorie des Situations Didactiques* (Brousseau, 1998). Nous exposons les points de cette théorie sur lesquels nous articulons notre recherche en troisième partie de ce chapitre.

Enfin, parmi les nombreuses techniques de suivi de titrage, il nous semble intéressant d'étudier l'apport de celles utilisant des représentations graphiques (suivi conductimétrique ou pH-métrique). Pour cela, nous menons notre réflexion à l'aide de travaux sur le rôle des représentations graphiques dans la compréhension de phénomènes physiques. Une synthèse et la formulation d'hypothèses constituent une quatrième partie de ce chapitre.

Nous aboutissons alors dans une dernière partie à la formulation de notre problématique de recherche.

## 1. Des erreurs aux représentations et conceptions

Notre but n'est pas ici de retracer l'histoire des concepts fondateurs de la didactique (obstacle, erreur, représentation, conception) depuis Gaston Bachelard (La formation de l'esprit scientifique, 1938) mais plutôt de rappeler le sens usuel attribué à ces termes dont nous faisons usage dans notre étude.

Les travaux portant sur les représentations ou les conceptions des élèves représentent un courant considérable de la didactique (Astolfi et Develay, 1989 ; Johsua et Dupin, 1993 ; Viennot, 1996). Que recouvrent les termes de représentation, de conception ? Notons que de nombreux auteurs (Astolfi et Develay, 1989 ; Giordan et de Vecchi, 1987) utilisent l'un et l'autre terme sans distinction. La distinction semble surtout historique. Lorsque les didacticiens ont commencé à s'intéresser aux représentations des élèves, ce concept de représentation a été importé de la psychologie sociale (Durkheim, 1912) et de la psychologie génétique (Piaget, 1965 ; Bruner, 1966). La représentation désigne alors en didactique le « déjà-là conceptuel » (Astolfi et Develay, 1989). Les travaux se sont multipliés et certaines études (Viennot, 1979) ont montré l'écart considérable entre les idées des apprenants et le savoir savant. Les travaux montrent aussi l'extrême solidité de ces idées et leur persistance malgré l'enseignement reçu. La représentation est peu à peu considérée comme une structure cognitive complexe et comme le processus d'une activité de reconstruction mentale (Robardet et Guillaud, 1997). Le terme de conception est alors apparu plus approprié. Les conceptions se caractérisent par leur résistance à l'enseignement et par leur évolution à long terme. Les conceptions sont indépendantes des questions posées et seules certaines situations permettent leur émergence.

Dans notre étude, nous sommes vigilants à l'émergence de conceptions telles que nous les avons caractérisées au paragraphe précédent mais nous utilisons aussi le concept de représentation, au sens premier donné par la psychologie sociale. Nous l'explicitons maintenant. Comme le définit le psychosociologue Moscovici (1976), le sujet a besoin de se représenter (rendre présent à l'esprit) un phénomène, une nouvelle théorie scientifique par exemple, pour se l'approprier. Le sujet peut être un individu ou un groupe social et l'objet *« peut être aussi bien une personne, une chose, un événement matériel, psychique ou social, un phénomène naturel, une idée, une théorie, etc. ; il peut être aussi bien réel qu'imaginaire ou mythique, mais il est toujours requis »* (Jodelet, 1991). Et les représentations permettent aux individus de maîtriser leur environnement ou d'agir sur celui-ci. En ce sens, nous retenons une définition de Abric (1997) : *« [la représentation] comme une vision fonctionnelle du monde,*

*qui permet à l'individu ou au groupe de donner du sens à ses conduites, et de comprendre la réalité, à travers son propre système de références, donc de s'y adapter, de s'y définir une place.* » Dans notre travail, nous questionnons les élèves sur des phénomènes (arrêt d'une transformation chimique) ou des processus (titrage). Répondre aux questions posées nécessite que les élèves se représentent le phénomène ou le processus. Cette représentation repose sur des références préexistantes : connaissances antérieures, conceptions, connaissances en cours d'acquisition. Caractériser les représentations des phénomènes ou processus, développées par les élèves, nous semble essentiel car les représentations permettent de déterminer où en est l'acquisition du savoir visé. En particulier : qu'est-ce qui fait obstacle à l'apprentissage ? Est-ce que des conceptions se manifestent dans cette représentation ? Déterminer la représentation d'un phénomène par un groupe social (les élèves) est intéressant pour ensuite élaborer une stratégie d'enseignement. Cette démarche se fait par l'exploration des explications données par les élèves et de leurs erreurs lors de la réalisation de diverses tâches (réalisation d'exercices écrits, réalisation d'expériences). Ce qui permet au chercheur en didactique de mesurer l'écart entre le savoir de référence et les idées des apprenants, de repérer la représentation par les élèves de la connaissance visée. C'est à partir de l'étude des représentations des élèves que le chercheur peut faire des inférences sur leurs conceptions. On ne peut pas observer directement ces processus, seules leurs manifestations sont observables. Il s'agit donc de faire l'hypothèse que « l'élève fonctionne comme cela... » (Robardet et Guillaud, 1997).

## **2. Revue de travaux sur les difficultés des étudiants lors de l'apprentissage de la stoechiométrie et des titrages**

### **2.1. Revue de travaux relatifs à la compréhension de la stoechiométrie**

Nous nous intéressons aux difficultés des élèves à propos du concept de stoechiométrie car l'étude du procédé de titrage repose sur ce concept notamment pour établir à l'équivalence les relations entre les concentrations des différentes espèces chimiques. Des recherches (Laugier et Dumon, 2000 ; Gauchon, 2002) révèlent les difficultés des lycéens à prendre en compte la stoechiométrie en début d'apprentissage. Un certain nombre de recherches (Frazer et Servant, 1987 ; Schmidt, 1990 ; Boujaoude et Barakat, 2000 ; Huddle et Pillay, 1996) portent sur les capacités des étudiants à résoudre des problèmes de stoechiométrie. Ces articles montrent des difficultés à utiliser les proportions entre réactifs et les grandeurs chimiques. Et ils soulignent

que les étudiants ont une mauvaise maîtrise de l'équation de réaction et qu'ils éprouvent des difficultés à déterminer le réactif limitant ou en excès.

### **2.1.1. Une difficile perception de la stoechiométrie par les élèves**

Dans une recherche auprès d'élèves de deux classes de seconde, Laugier et Dumon (2000) proposent une séquence expérimentale sur l'approche de la stoechiométrie d'une réaction chimique, la réaction entre le sulfate de cuivre et l'hydroxyde de sodium. Ils constatent que plus des trois quarts des élèves affirment qu'il ne restera aucun des ions cuivre et hydroxyde après avoir mélangé une solution de sulfate de cuivre et une solution d'hydroxyde de sodium car ils auront tous réagi et se trouveront tous dans le précipité à la fin de la transformation quelles que soient les proportions dans l'état initial. Ces résultats montrent qu'un grand nombre d'élèves ne conçoivent pas qu'il puisse rester l'un des deux réactifs à la fin d'une transformation chimique lorsque les réactifs sont des solutés.

En réponse à des questionnaires portant sur la notion de réactif limitant (Gauchon, 2002), plus de la moitié d'un échantillon d'élèves du secondaire (de la seconde à la terminale) affirment dans le cas d'une réaction entre de la craie et de l'acide que la transformation s'arrête lorsqu'il n'y a plus de craie, c'est selon eux le réactif limitant. Il reste donc de l'acide ; contrairement à la situation précédente, « tout » n'a pas réagi. Cependant, il n'y a pas non plus chez ces élèves une prise en compte d'une quelconque proportionnalité mais une explication à l'aide d'une conception de type agent / patient : seule la craie est consommée jusqu'à épuisement.

Au début de l'apprentissage de la réaction chimique, les élèves expliqueraient donc l'état du système à la fin de la transformation chimique de façon différente selon les situations rencontrées.

L'étude de Frazer et Servant (1987) auprès d'étudiants en début de cycle universitaire souligne un autre niveau de compréhension. Ils notent une tendance chez certains étudiants à utiliser un rapport de proportion égal à 1 entre les réactifs quelles que soient les réactions mises en jeu. Il semble que ces étudiants aient intégré l'idée d'une proportionnalité, mais qu'ils ne peuvent pas envisager d'autres rapports de proportion que 1. Nous pouvons nous demander si cela est seulement dû à une incapacité à concevoir un rapport de proportionnalité quelconque ou si l'origine est plus profonde, liée à des conceptions antérieures.



Ces exemples suggèrent différents niveaux de compréhension de la notion de stœchiométrie. Cette notion, loin d'être évidente, serait à construire étape par étape lors de l'enseignement, et à l'encontre de conceptions très ancrées chez les élèves.

### **2.1.2. Des difficultés avec les proportions de réactifs**

L'étude de Laugier et Dumon (2000) montre qu'une fois que les élèves ont perçu la nécessité de prendre en compte la question de la proportionnalité dans une réaction chimique, une autre difficulté apparaît. Ils doivent en effet comprendre que les grandeurs proportionnelles sont les quantités de matière des différents réactifs. Or, spontanément, la majorité des élèves ont cherché à mélanger les « bons » volumes ou les « bonnes » masses.

Même chez des étudiants en premier cycle universitaire, Frazer et Servant (1986, 1987) remarquent que beaucoup d'erreurs lors de la résolution de problèmes de stœchiométrie viennent de la confusion entre certaines grandeurs chimiques. Les grandeurs concentration, masse et volume sont souvent utilisées à la place de la quantité de matière. Contrairement aux notions de volume et de masse, familières pour les élèves, la grandeur quantité de matière reste très abstraite. Les constats de Frazer et Servant rejoignent ceux établis par Schmidt (1990) ; ses études montrent la grande difficulté des élèves à utiliser le concept de mole (et les relations qui lui sont associées) dans la résolution de problème de stœchiométrie.

### **2.1.3. Stœchiométrie et équation de réaction**

Dans leurs études, Frazer et Servant (1986, 1987) notent que 27% des étudiants réussissent à résoudre des problèmes de stœchiométrie, et parmi eux 22% interprètent et utilisent correctement les équations de réaction. Ce qui amène ces auteurs à considérer qu'écrire les équations de réaction mais aussi interpréter correctement les coefficients stœchiométriques constituent une base pour réussir à résoudre des problèmes de stœchiométrie. D'autres recherches soulignent la difficulté des élèves à interpréter correctement l'équation de réaction. Les différents niveaux de représentation qu'inclut l'équation bilan sont difficiles à distinguer par les élèves. Par exemple, chez des élèves de seconde (Laugier et Dumon, 2000) le fait qu'une seule écriture symbolique, l'équation de réaction, puisse représenter différents faits expérimentaux, pose problème.

Notons que ces difficultés sont prises en compte dans le texte d'accompagnement du programme de seconde (Davous et al., 1999). Les auteurs du programme mettent en effet en garde sur le risque pour les élèves de déduire de l'écriture de l'équation qu'une transformation chimique nécessite l'emploi de quantités stœchiométriques de réactifs. Ils expliquent aussi que l'équation de réaction pourrait induire chez les élèves une interprétation de l'équation au seul niveau microscopique du fait de l'utilisation des formules chimiques d'entités microscopiques telles que les ions ou molécules.

#### **2.1.4. Des difficultés à propos des réactifs limitants et des excès de réactifs**

Les études que nous avons analysées convergent et montrent que la réussite dans la résolution de problèmes de stœchiométrie est très faible dès lors que les mélanges réactionnels sont pris dans des proportions quelconques. Identifier le réactif limitant semble être un obstacle majeur pour les élèves. Ainsi, Arasasingham et al. (2004) montrent la grande difficulté pour des étudiants à déterminer l'état final du système à partir de la composition initiale, et ceci quelle que soit la méthode : algorithmique ou à l'aide de représentations symboliques. L'étude de Boujaoude et Barakat (2000) montre que les choix de réactifs limitants sont faits de façon très aléatoire et sans réelle justification. Un réactif va être considéré comme limitant parce qu'il est exprimé en quantité de matière dans l'énoncé, ou au contraire parce qu'il est exprimé en masse, ou en comparant les masses molaires des différents réactifs. Dans l'étude de Huddle et Pillay (1996), des erreurs plus systématiques sont relevées. Certains étudiants affirment que le réactif limitant est donné par le plus petit nombre stœchiométrique de l'équation de réaction. D'autres étudiants, ignorant la stœchiométrie de la réaction, décident que le réactif limitant est celui dont la quantité de matière est la plus petite. Un étudiant a même écrit « réactif limitant = plus petit nombre de moles ». Nous pouvons supposer que ces étudiants généralisent le cas d'une réaction équimolaire. De tels raisonnements peuvent être renforcés par l'enseignement par une approche algorithmique de la stœchiométrie dans des cas particuliers tels que les réactions équimolaires.

## **2.2. Revue de travaux relatifs à la compréhension des titrages**

Il s'avère que peu de recherches en didactique de la chimie traitent des titrages. Nous rapportons dans ce paragraphe des résultats de travaux (Nakhleh et Krajcik, 1993 ; Naija, 2004 ; Sheppard, 2006) relatifs à des titrages acido-basiques uniquement. Nous présentons assez succinctement chacun de ces travaux afin de décrire le contexte de chacune des études puis nous en exposons les résultats qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de cette étude.

Nakhleh et Krajcik (1993) distinguent différents niveaux d'information fournis par la technologie utilisée (un titrage avec indicateur coloré considéré comme un procédé à faible niveau d'information, un titrage à l'aide d'un pH-mètre considéré comme un procédé à niveau moyen d'information et un titrage assisté par ordinateur avec tracé instantané de la courbe de pH considéré comme un procédé à haut niveau d'information) et en étudient l'influence sur la capacité des élèves à construire leurs connaissances en travaux pratiques.

Naija (2004) propose une séquence d'enseignement expérimental des réactions acido-basiques qui vise à favoriser la mise en relation entre objets ou événements observables et le concept de réaction chimique. L'auteur compare l'activité cognitive des étudiants lors de cette séquence et lors d'une seconde version utilisant une démarche calculatoire basée sur des calculs de concentration lors de titrages.

Dans son article, Sheppard (2006) étudie comment des lycéens américains (16/17 ans) comprennent les concepts : acide, base, neutralisation, pH et comment ces élèves expliquent ce qui se passe au cours d'un titrage avec suivi pH-métrique.

Nous retenons de ces études deux grands types de résultats relatifs aux difficultés des élèves :

- certaines difficultés relèvent de la compréhension du déroulement du titrage ;
- certains raisonnements et représentations sont liés à la technique de titrage utilisée : indicateur coloré, suivi à l'aide d'un pH-mètre, suivi pHmétrique assisté par ordinateur, suivi conductimétrique.

### **2.2.1. Résultats relatifs à la compréhension du déroulement du titrage**

Le déroulement du titrage est mal interprété par les élèves. Une représentation souvent rapportée (Nakhleh et Krajcik, 1993 ; Naija, 2004 ; Sheppard, 2006) est que l'espèce titrée et

l'espèce titrante ne réagissent qu'à l'équivalence. Il n'y aurait pas de transformation chimique avant l'équivalence. Dans leur article (1993), Nakhleh et Krajcik rapportent une citation d'élève (16/17 ans) tout à fait illustrative de ce type de représentation. Lors de la réalisation d'un titrage avec indicateur coloré (phénolphthaléine), un élève interprète l'apparition de la coloration rose à l'équivalence de la façon suivante :

*« J'observe une légère coloration rose. Ici, je suppose entre 12 et 14, c'est quand la solution commence à réagir. »*

Dans son étude (2004) auprès d'une quarantaine d'étudiants tunisiens de premier cycle universitaire, Naija analyse les réponses à la question suivante lors d'un dosage d'un acide fort par suivi pHmétrique :

« Indiquer la partie de la courbe correspondante à la réaction de dosage. On indiquera sur la courbe le point A du début de cette réaction et le point B de la fin de cette réaction. »

Naija note le taux très élevé de réponses (62,5%) qui associent réaction chimique et l'événement perceptible que constitue le saut de pH. En effet, 25 des 40 étudiants font correspondre la réaction chimique avec le saut de pH. Seuls 5 étudiants placent bien le point A en début de courbe et le point B au point d'équivalence.

L'étude de Sheppard (2006) montre des résultats assez similaires. L'auteur interroge 16 lycéens (16/17ans) à propos du titrage d'une base forte par un acide fort. Les élèves doivent expliquer les trois parties d'un graphique avec suivi pHmétrique : avant l'équivalence, à l'équivalence, après l'équivalence. Il obtient les résultats suivants.

Avant le saut de pH, la faible variation du pH surprend beaucoup les étudiants : la majorité (11) pense qu'il n'y a pas de réaction chimique, une minorité (3) évoque l'excès d'ions hydroxyde après réaction.

Lors du saut de pH, un tiers des élèves pense que la réaction se produit soudainement, un quart des élèves évoque un surnombre de particules acides par rapport aux particules basiques sans mentionner l'existence de réaction chimique.

Après l'équivalence, plus de la moitié des élèves explique l'allure de la courbe par un excès de particules acides mais leurs justifications varient : près de la moitié évoquent la fin de la réaction chimique ou le défaut d'ions hydroxyde ; l'autre moitié évoque un mélange de particules acides et basiques sans évoquer de transformation chimique au cours du titrage.

### 2.2.2. Résultats relatifs aux techniques de suivi de titrage utilisées

Les trois études citées précédemment traitent de titrages acido-basiques mais les techniques de suivi sont variées : indicateur coloré (Nakhleh et Krajcik, 1993), suivi pHmétrique (Nakhleh et Krajcik, 1993 ; Naija, 2004 ; Sheppard, 2006), suivi conductimétrique (Naija, 2004). Nous allons voir dans ce paragraphe comment ces différents auteurs établissent un lien entre les particularités de chaque technique de suivi et les raisonnements des élèves.

Dans l'étude de Nakhleh et Krajcik (1993), un titrage avec indicateur coloré est utilisé. Les auteurs rapportent que les étudiants focalisent leur attention sur la couleur de la solution mais Nakhleh et Krajcik discutent peu ce que font les élèves de ces informations relatives à la couleur. Ils pointent simplement une citation dans laquelle l'élève associe le virage avec le début d'une transformation chimique.

Une partie de l'étude de Sheppard traite de l'interprétation d'un titrage avec suivi pHmétrique par des élèves qui ne l'ont pas encore étudié en classe. Il est question du titrage d'une base forte par un acide fort. Le questionnement est mené selon la technique « POE : Prédiction, Observation, Explication ». Il s'agit pour les étudiants de prédire ce qui va se passer durant le titrage ; on leur demande en particulier de tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide versé. Ensuite le titrage est réalisé. Il est demandé aux étudiants de réagir face aux observations faites, par rapport aux prédictions avancées. En complément, une courbe théorique leur est proposée. Ils doivent décrire et expliquer ce qui se passe avant l'équivalence, lors du saut de pH et après l'équivalence.

Lors des prédictions, tous les étudiants prévoient une baisse du pH mais les allures de courbes sont très variées :

- 8 tracent une droite ;
- 4 tracent une courbe d'allure concave ;
- 2 tracent une courbe d'allure convexe ;
- 2 tracent la courbe attendue avec le saut de pH. Mais sur les deux, un seul sait l'expliquer, pour l'autre, il s'agit du souvenir d'une courbe vue dans un manuel scolaire.

Lorsqu'ils réalisent le titrage, la faible variation du pH en début de dosage surprend beaucoup les étudiants.

Par ailleurs 11 des 16 étudiants interviewés disent qu'il n'y a pas de réaction chimique ou qu'elle n'a pas encore commencé avant le saut de pH ; 5 pensent que la réaction survient à

l'équivalence. Ce résultat rejoint celui de Naija (2004). En effet, Naija (2004) note que le point d'équivalence est très présent dans l'activité cognitive des étudiants lors des dosages avec suivi pHmétrique. Naija qualifie le saut de pH de « *point d'évolution du système réactionnel* » pour les élèves. Pour cet auteur, l'évènement perceptible que représente le saut de pH conduit les élèves à penser qu'une réaction chimique a lieu uniquement à cet instant. C'est pourquoi Naija émet l'hypothèse que le titrage avec suivi conductimétrique permettrait une meilleure compréhension des élèves car la courbe conductimétrique présente un minimum à l'équivalence qui montrerait mieux la fin de la réaction de dosage. Elle rapporte les réponses de 21 élèves français de première scientifique à une question relative à une représentation graphique obtenue par suivi conductimétrique :

« Indiquer la partie de la courbe correspondant à la réaction de dosage. On indiquera sur la courbe le point A du début de cette réaction et le point B de la fin de cette réaction. » Les résultats montrent que près de la moitié des élèves (10) placent le point A en début de courbe et le point B au point de changement de pente (réponse correcte) ; un élève fait correspondre la réaction chimique avec l'ensemble de la courbe et près de la moitié des élèves (10) n'apportent aucune réponse.

L'auteur conclut que le dosage conductimétrique favoriserait la compréhension du concept de réaction chimique en comparant le taux de bonnes réponses (47,5%) à celui obtenu auprès d'une population de 40 étudiants tunisiens (début de premier cycle universitaire) à propos d'un suivi pHmétrique (12,5%). Dans le cas du dosage conductimétrique, notons que le taux de non réponses (47,5%) est aussi élevé que le taux de bonnes réponses. Notons que les populations ne sont pas les mêmes : 40 étudiants tunisiens de premier cycle universitaire pour le suivi pHmétrique, 21 élèves français de première scientifique pour le suivi conductimétrique et l'effectif de la seconde population est particulièrement faible.

Il semble cependant que contrairement à ce qu'on observe pour dosage pH-métrique il n'y a pas focalisation sur le point d'équivalence (changement de pente) dans le cas du dosage conductimétrique.

### **2.3. Synthèse et hypothèses de recherche**

Les travaux de recherche précédemment présentés traitent essentiellement des difficultés des étudiants en situation de résolution de problèmes stœchiométriques. Les tâches utilisées dans ces études nécessitent pour la plupart un traitement algorithmique, et les auteurs

soulignent souvent le manque de capacité des élèves à interpréter qualitativement la question posée. En particulier, nous avons relevé les difficultés des étudiants à déterminer les réactifs limitants. Or, cette question apparaît comme essentielle dans la compréhension des titrages puisqu'expliquer la succession de transformations chimiques avant l'équivalence nécessite l'utilisation de la notion de réactif limitant. La définition de l'équivalence préconisée par le programme actuel s'appuie sur cette notion, comme nous l'avons relevé lors de l'analyse du programme au chapitre 1 :

*« L'équivalence est définie comme l'état du système dans lequel le réactif titré devient le réactif limitant alors qu'avant l'équivalence le réactif limitant est le réactif titrant. »*

(Bulletin Officiel n°7, 2000, p.201).

Et comprendre ces notions de réactif limitant ou en excès représente une première étape dans la compréhension de la stoechiométrie. Cela donne du sens au concept de transformation chimique en permettant notamment de distinguer transformation chimique et transformation physique ; ce que de nombreuses recherches sur les conceptions ont montré comme étant une étape significative dans la compréhension des transformations chimiques (Méheut et al., 1985 ; Stavridou and Solomonidou, 1989 ; Andersson, 1990 ; Tsapalis, 2003).

Il nous semble utile dans le cadre d'une analyse à priori des difficultés des élèves d'approfondir les résultats de recherche relatifs aux réactifs limitants.

A ce propos, nous avons relevé dans l'étude de Laugier et Dumon (2000) et dans une étude antérieure (Gauchon, 2002) deux représentations contradictoires. Ainsi, lors de transformations chimiques mettant en jeu deux solutions (Laugier et Dumon, 2000), la représentation suivante apparaît : les deux réactifs ont été totalement transformés à la fin de la transformation chimique, quelles que soient les proportions. Pour des transformations chimiques mettant en jeu un solide et une solution (Gauchon, 2002), une autre représentation apparaît : un des réactifs est totalement transformé, quelles que soient les proportions, dans une conception « agent/patient » (Brosnan, 1990) ou/et à cause d'une transformation physique.

Nous formulons l'hypothèse que les explications des étudiants dépendent de la situation proposée, nous supposons en particulier qu'elles peuvent varier en fonction de l'état physique des réactifs : réactifs dans le même état physique, réactifs dans différents états physiques. Et nous nous demandons si tel ou tel type de situation conduit préférentiellement à l'une ou l'autre des représentations énoncées. Ces questions constituent notre premier axe de recherche.

En ce qui concerne les titrages, nous remarquons que les recherches menées jusqu'alors portent essentiellement sur des titrages acido-basiques. Une conception est rapportée dans

toutes les recherches : il n'y aurait pas de transformation chimique avant l'équivalence, les espèces titrée et titrante ne réagissant qu'à l'équivalence. Une étude plus systématique utilisant d'autres types de titrages nous semble nécessaire pour confirmer l'existence d'une telle conception. Et puis, les recherches citées suggèrent que chaque technique de suivi présente des particularités qui peuvent créer des obstacles à la compréhension des élèves : par exemple dans l'étude de Sheppard (2006), il est montré que la variation logarithmique du pH est une difficulté pour les élèves ; selon Naija (2004) le saut de pH pourrait favoriser l'existence de la conception qu'il n'y a pas de transformation chimique avant l'équivalence alors que le suivi conductimétrique ne revêtirait pas cette particularité. Ces questions constituent notre deuxième axe de recherche relatif au titrage.

### **3. Optimiser l'enseignement/apprentissage des titrages par l'analyse de variables didactiques**

Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre, il existe une grande diversité de titrages. Les réactions chimiques mises en jeu peuvent être acido-basiques, d'oxydoréduction, de précipitation, de complexation ; les techniques de suivi de titrage sont diverses : suivi spectrophotométrique, conductimétrique, pH-métrie, avec indicateur coloré, avec changement de couleur de la solution.

L'analyse bibliographique nous suggère que chaque type de titrage serait susceptible d'engendrer des effets didactiques spécifiques en termes de représentations, d'acquisition de connaissances. Il nous est apparu nécessaire d'analyser les apports, les effets de différentes situations pour l'acquisition de certaines connaissances visées. Nous employons *situation* au sens de la *Théorie des Situations Didactiques*, de Brousseau. En particulier, nous lui empruntons l'analyse en terme de variables didactiques qui a montré son efficacité en didactique des mathématiques (Brousseau, 1998).

Nous spécifions, dans une première partie, les concepts de cette théorie que nous utilisons dans notre étude : situation – variables – variables didactiques. Dans une deuxième partie, nous menons une analyse a priori des variables en jeu dans l'ensemble des titrages étudiés dans le secondaire.



### 3.1. A propos des variables didactiques

Le fonctionnement d'un système didactique dépend d'un certain nombre de contraintes (objectifs fixés par l'institution scolaire, caractéristiques cognitives des apprenants, ...) mais il dépend aussi d'un certain nombre de variables qui ne sont pas fixées par les contraintes et l'ingénierie didactique peut agir sur celles-ci : ce sont les *variables de commande* (Artigue, 1988). Artigue distingue deux types de variables :

- les variables macrodidactiques ou globales qui concernent l'organisation globale de l'ingénierie didactique. Par exemple, si travailler en groupe est choisi comme organisation du travail, la taille du groupe est une variable macrodidactique.
- Les variables microdidactiques ou locales qui concernent une phase ou une séance de l'ensemble de l'ingénierie. Les variables qui dépendent du contenu didactique dont l'enseignement est visé en font partie.

A ce niveau microdidactique, il faut encore distinguer les variables liées au problème et les variables de *situation*. Parmi ce dernier jeu de variables, la *Théorie des Situations Didactiques*, de Brousseau, propose de déterminer lesquelles sont pertinentes pour modifier l'apprentissage lorsque l'enseignant agit sur elles. Ce sont les *variables didactiques* telles qu'elles sont définies par Brousseau :

« Un champ de problèmes peut être engendré à partir d'une situation par la modification des valeurs de certaines variables qui, à leur tour, font changer les caractéristiques des stratégies de solution (coût, validité, complexité) [...] Seules les modifications qui affectent la hiérarchie des stratégies sont à considérer (variables pertinentes) et parmi les variables pertinentes, celles que peut manipuler un professeur sont particulièrement intéressantes : ce sont les variables didactiques. » (Brousseau, 1982)

L'autre dimension intéressante de cette définition est la possibilité, par l'analyse de variables didactiques, de hiérarchiser le coût, la complexité des stratégies envisageables face à telle ou telle situation. Pour l'enseignement/apprentissage des titrages, une telle analyse devrait nous permettre de déterminer quelle stratégie est plus opportune pour favoriser l'acquisition de la connaissance visée. Ce que Bessot et Richard (1979) appellent l'adéquation d'une situation à une connaissance :

« L'étude de l'adéquation d'une situation à une connaissance vise donc à montrer que la stratégie optimale peut être engendrée par cette connaissance et pas par une autre.

*Réciproquement, il devient alors possible de faire des hypothèses sur les variables de la situation et sur leur influence sur les changements des stratégies.* » (Bessot et Richard, 1979)

### **3.2. Analyse a priori des variables mises en jeu lors de l'enseignement des titrages dans le secondaire**

Nous nous limitons aux titrages recommandés par les programmes de chimie du secondaire. Nous rappelons que le savoir visé par notre étude est que le processus de titrage consiste en une succession de transformations chimiques avant l'équivalence ; ce processus se termine à l'équivalence avec la consommation totale du réactif titré. L'équivalence est définie comme le moment où il y a changement de réactif limitant. Nous listons maintenant les variables envisageables pour l'ensemble des titrages étudiés.

La réaction chimique mise en jeu est une variable, elle est liée au problème. Dans notre étude, trois réactions sont utilisées : une réaction d'oxydoréduction, une réaction acido-basique et une réaction de précipitation.

La technique de titrage est une autre variable. Quatre techniques sont envisagées : titrage avec changement de couleur de la solution, avec indicateur coloré, avec suivi pHmétrique, avec suivi conductimétrique. Il est à noter que les degrés de complexité de ces différentes techniques ne sont pas équivalents, certaines donnent des indications phénoménologiques (changement de couleur de la solution par exemple) quand d'autres font appel à des représentations graphiques. Une dernière variable correspond aux différents questionnements envisagés dans notre étude : ils sont au nombre de deux. Un premier questionnement porte sur la composition du système chimique au cours du titrage, un second questionnement porte sur les variations de grandeurs : conductance ou pH.

Proposer différentes techniques de suivi, différents questionnements revient à mettre en jeu différentes variables de *situation*. Il nous semble intéressant de déterminer lesquelles sont pertinentes pour modifier l'apprentissage. Ce sont les *variables didactiques*, telles que définies par Brousseau.

## 4. Utiliser des représentations graphiques pour l'acquisition de contenus théoriques

Un titrage avec suivi conductimétrique comme un titrage avec suivi pHmétrique nécessite l'usage de graphiques que les élèves doivent interpréter. De nombreuses recherches en didactique ou en sciences cognitives analysent les capacités des élèves et montrent leurs difficultés à construire et à interpréter des représentations graphiques. Dans une première partie, nous rapportons des résultats relatifs au savoir-faire des étudiants et aux obstacles rencontrés lors de la lecture de graphiques. La deuxième partie traite plus spécifiquement d'études de Bisdikian et Psillos (2003, 2004) qui mettent en relation données expérimentales, représentations graphiques et contenus théoriques en sciences.

### 4.1. Savoir-faire et difficultés des élèves lors de l'utilisation de représentations graphiques

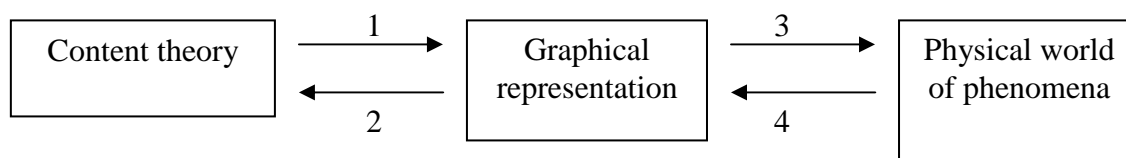
L'étude de Maichle (1994) analyse quelles informations sont extraites spontanément lors de la lecture d'un graphique, quel est le degré de complexité des informations extraites. L'auteur s'appuie sur le cadre théorique de Pinker (1990). Selon Pinker, deux types de représentations mentales sont essentiels dans le processus de perception puis de compréhension d'un graphique. La première intitulée « *visual description* » correspond à une description structurée de la scène (de l'image). Par exemple, telle courbe est au-dessous de telle autre. La seconde est intitulée « *graph schema* », il s'agit du passage des constituants visuels à l'information conceptuelle que l'on peut en extraire. On peut l'assimiler au réseau de connaissances mises en jeu pour interpréter le graphique. Maichle constate que les informations spontanément extraites par des élèves allemands de 17/18 ans sont issues de la simple représentation mentale « visual description ». Les plus fréquentes sont du type description de l'allure d'une portion de la courbe en termes qualitatifs (par exemple, telle portion « augmente rapidement ») et du type comparaison de tendances : soit qualitative (croît plus rapidement que) soit quantitative (croissance deux fois plus élevée). Il ressort de cette étude que les élèves extraient facilement des informations concernant des allures de portions de courbes. Extraire des informations de valeurs isolées semble plus difficile pour eux. Des faibles lecteurs de graphiques vont surtout

extraire des informations sur des portions de courbe isolées, sans les comparer. Des bons lecteurs vont comparer plus facilement les unes par rapport aux autres.

Dans l'article de Mokros et Tinker (1987) est soulignée la forte tendance chez des élèves de collège à voir les graphiques comme des images de la réalité et non comme des représentations symboliques. Ils ont ainsi tendance à superposer de façon impropre leur représentation de la réalité sur le graphique. Par exemple, si on demande à des collégiens de représenter la vitesse d'un cycliste qui gravit une colline, les élèves représentent l'allure du parcours (la colline) plutôt que la vitesse.

## 4.2. Relations entre données expérimentales, représentations graphiques et contenus théoriques

Dans les études de Bisdikian et Psillos (2003, 2004), le lien entre contenu théorique, représentation graphique et phénomènes physiques est bien défini. Les auteurs supposent que l'interprétation et la construction de graphiques sont deux capacités qui permettent de passer de l'expérimental « *Physical world of phenomena* » au contenu théorique « *theory content* » et vice et versa. Ce qu'ils résument par un modèle : le « *graphys* » (contraction de Graphs et Physics).



La flèche 1 représente la capacité à construire des représentations graphiques à partir de la théorie par des prédictions mettant en relation différentes variables.

La flèche 2 représente la capacité à lire, interpréter et comparer des graphiques pour en extraire des relations entre variables.

La flèche 3 représente la capacité à planifier des expériences à partir de l'interprétation de graphiques.

La flèche 4 représente la capacité à construire des représentations graphiques décrivant l'évolution de systèmes physiques.

Une de leurs études (Bisdikian et Psillos, 2004) utilise deux représentations graphiques différentes pour une même situation expérimentale : le chauffage d'un échantillon d'eau. La première décrit les variations absolues de la quantité d'énergie fournie à l'échantillon d'eau au cours du temps, la seconde représente la variation différentielle (le taux) d'énergie fournie au cours du temps. Les auteurs analysent l'influence du type de graphique sur l'interprétation physique que les étudiants font. Ils montrent que le premier type de graphique (variation absolue) va plutôt favoriser une mise en relation avec la théorie (flèche 2) tandis que l'autre (variation différentielle) va favoriser des raisonnements d'ordre expérimental, des descriptions phénoménologiques (flèche 3).

Selon eux, il est alors nécessaire de construire le lien entre les deux graphiques pour améliorer les capacités des étudiants à passer des faits expérimentaux au contenu théorique et réciproquement.

### 4.3. Synthèse et hypothèses de recherche

Sur l'ensemble des titrages étudiés dans le secondaire, ceux avec suivi conductimétrique ou pHmétrique nécessitent l'utilisation de représentations graphiques. Nous nous demandons quelles informations les élèves vont extraire spontanément des représentations graphiques fournies et de quelle manière ces informations vont les guider vers une interprétation théorique du titrage. Si nous référons à la réflexion des auteurs du programme (Davous et al., 2000) lorsqu'ils justifient le choix de l'étude d'un titrage avec suivi conductimétrique plutôt que pH-métrique :

*« lors de suivis [...] pH-métriques, certains élèves pensent que le système ne se transforme pas lors des premiers ajouts du fait d'une faible variation de l'observable, mais seulement lors de l'addition de la goutte de réactif titrant conduisant à une forte variation de l'observable (saut de pH, [...]) »,*

nous constatons que les rédacteurs du programme établissent un lien entre la représentation des élèves et l'allure du graphique. Nous nous pouvons nous demander si le graphique induit une telle représentation ou si, comme l'indiquent Mokros et Tinker (1987), les élèves projettent leur représentation de la réalité (le déroulement d'une transformation chimique uniquement à l'équivalence) sur le graphique. Si c'est le cas, est-ce qu'il suffit de changer de représentation graphique pour améliorer la compréhension des élèves ?

Dans l'étude de Bisdikian et Psillos (2004), l'idée qu'un type de graphique va plutôt favoriser une mise en relation avec la théorie tandis qu'un autre va favoriser des descriptions phénoménologiques nous semble intéressante à exploiter. Nous ajoutons l'hypothèse que, dans notre cas, les graphiques de variation de conductance et de variation de pH ne donnent pas accès aux mêmes contenus théoriques alors même qu'ils représentent un titrage identique. Il nous faudra étudier si l'une et l'autre de ces représentations graphiques facilitent la compréhension de l'évolution du système chimique lors du titrage.

## 5. Problématique

Nous avons rappelé en introduction la nécessité d'un certain nombre d'analyses préalables à la conception de situations d'apprentissage. L'étude des conceptions des élèves, leurs difficultés lors de l'enseignement usuel en est une incontournable. Or l'analyse bibliographique nous a montré que les connaissances relatives aux difficultés des élèves à propos des réactifs limitants, de leurs représentations et conceptions restent parcellaires. En ce qui concerne les titrages, des recherches sur les seuls titrages acido-basiques ont été menées et pour la plupart, elles traitent davantage de la compréhension de la réaction acido-basique que du processus de titrage en lui-même. Il nous semble nécessaire de renforcer ces analyses.

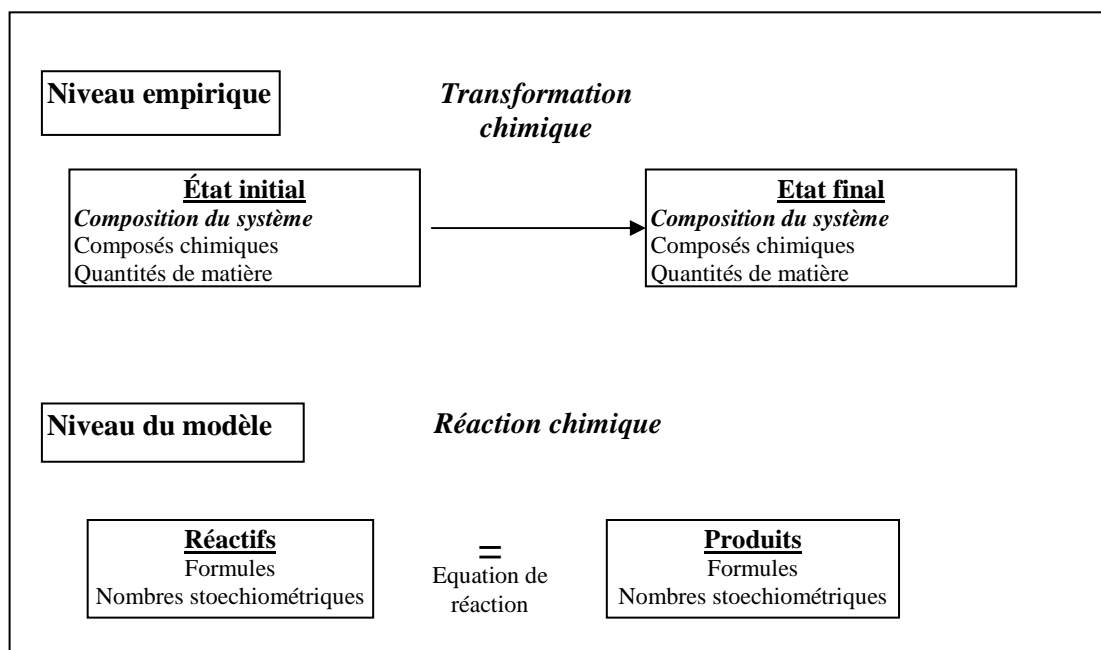
Une première partie de notre recherche porte donc sur la compréhension par les élèves de la notion de réactif limitant et sur l'hypothèse que nous avons formulée au paragraphe 1.3 de ce chapitre. Nous la rappelons ici : il semblerait que les élèves adaptent leurs explications de l'arrêt d'une transformation chimique totale selon la situation rencontrée et notamment selon l'état physico-chimique des réactifs mis en jeu sans considérer l'existence de réactif en excès. Cette étude est menée auprès d'élèves de seconde.

La deuxième partie de notre recherche porte sur la compréhension du titrage. Deux études sont menées. La première auprès d'élèves de première scientifique est centrée sur les représentations des titrages lorsque la notion est étudiée pour la première fois. Les effets de différentes variables commencent à être étudiés. Une deuxième étude est menée auprès d'élèves de terminale scientifique. Nous explorons à nouveau les représentations des titrages et nous développons de façon plus approfondie l'analyse de différentes variables mises en jeu lors de l'apprentissage des titrages car le panel de titrages étudiés à ce niveau est suffisamment large. A partir de ces études, l'objectif est d'élaborer des propositions de stratégies d'enseignement/apprentissage des titrages.

Nous allons successivement préciser les questions de recherche pour chacune de ces études dans les trois paragraphes suivants.

### **5.1. Questions de recherche relatives à la notion de réactif limitant**

Avant d'exposer nos questions de recherche concernant la notion de réactif limitant, il nous semble utile de situer le contexte de cette étude. Nous menons cette étude auprès d'élèves de seconde au début de l'enseignement des transformations chimiques. Dans le programme de chimie, comme nous l'avons déjà précisé (paragraphe 3 du chapitre 1), une transformation chimique est définie comme l'évolution d'un système chimique entre un état initial et un état final. A ce niveau, seules les transformations chimiques qui s'achèvent lorsqu'au moins un des réactifs est épuisé sont étudiées : il s'agit du réactif limitant. Dans cette approche, la réaction chimique est présentée comme un modèle, symbolisé par une équation de réaction. Une des préoccupations des auteurs du programme est de différencier « *description phénoménologique et description modélisante* » (Davous et al., 2003). Leur préoccupation rejoint des travaux de didactique (Tiberghien, Psillos et Koumaras, 1995) où sont considérés trois registres étroitement liés : le registre théorique, le registre des modèles et le registre empirique. Distinguer ces trois registres fournit une grille d'analyse du savoir à enseigner mais aussi une grille d'interprétation de certaines difficultés des élèves. Kermen (2005) a explicité ces registres pour l'étude de l'évolution des systèmes chimiques en terminale scientifique. C'est sur cette base que nous explicitons le contenu du programme de seconde sur l'évolution des systèmes chimiques (figure 1).



**Figure 1** – Modélisation de l'évolution d'un système chimique en classe de seconde

Au niveau empirique, les étudiants doivent observer et décrire un fait expérimental, une « transformation chimique » : l'évolution d'un système chimique d'un état initial à un état final. Ils doivent déterminer les composés chimiques présents dans l'état initial, ceux présents dans l'état final et calculer leurs quantités de matière. En classe de seconde, l'état initial ne comporte que les réactifs et les espèces spectatrices, l'état final peut comporter les produits, les espèces spectatrices et les réactifs en excès. L'enseignement introduit un modèle, la réaction chimique, représentée par une équation entre réactifs et produits. Le modèle permet d'expliquer l'évolution macroscopique du système chimique. Il indique la stoechiométrie dans laquelle les différents composés apparaissent et disparaissent durant la transformation chimique. D'après les rédacteurs du programme :

*« Le but est, avant tout, de permettre aux élèves, essentiellement par une approche expérimentale, de comprendre que les réactifs ne nécessitent pas d'être dans des proportions particulières dans l'état initial. » (Ministère 2000, p.126).*

Les expériences recommandées dans les documents d'accompagnement du programme et présentées dans les livres de classe sont principalement qualitatives. Une seule activité expérimentale se focalise clairement sur la notion de réactif limitant : il s'agit de l'étude des états finaux après mélange de deux solutions (sulfate de cuivre et hydroxyde de soude) dans différentes proportions.



Nous rappelons ici les deux représentations relevées lors de l'analyse bibliographique. Lors de transformations chimiques mettant en jeu deux solutions (Laugier et Dumon, 2000), la représentation suivante apparaît : les deux réactifs ont été totalement transformés à la fin de la transformation chimique, quelles que soient les proportions. Pour des transformations chimiques mettant en jeu un solide et une solution (Gauchon, 2002), une autre représentation apparaît : un des réactifs est totalement transformé, quelles que soient les proportions.

Les questions de recherche découlent du contexte de l'enseignement et de l'existence de ces représentations ; ce sont les suivantes :

- (1) Comment des élèves de seconde expliquent-ils l'arrêt d'une transformation chimique avant enseignement de la stoechiométrie?**
- (2) Comment des élèves de seconde expliquent-ils l'arrêt d'une transformation chimique après enseignement de la stoechiométrie?**
- (3) Les représentations que les deux réactifs ont été totalement transformés ou qu'un seul a été totalement transformé à la fin de la transformation dépendent-elles de l'état physique des réactifs ?**

Nous avons souligné le but de l'enseignement de la stoechiométrie en classe de seconde. Nous nous demandons alors :

- (4) Quels effets l'enseignement actuel de seconde a-t-il sur les représentations étudiées ?**

## **5.2. Questions de recherche relatives à l'étude de titrages en première scientifique**

Dans ce paragraphe, nous exposons les questions qui structurent notre analyse de la compréhension des titrages par les élèves de première scientifique. Nous avons pointé lors de l'analyse bibliographique que les recherches antérieures sur les titrages portaient essentiellement sur les titrages acido-basiques et étaient focalisées sur la compréhension de la réaction acido-basique. En première scientifique, les réactions utilisées peuvent être acido-basiques, d'oxydoréduction ou de précipitation. Nous souhaitons donc élargir notre étude à tous ces types de titrages.

Tout d'abord, il s'agit d'étudier les représentations des élèves lorsqu'ils décrivent ce qui se passe au cours d'un titrage.

**(1) Comment les étudiants décrivent-ils l'évolution du système chimique avant et après l'équivalence ?**

Naija (2004), Sheppard (2006) et les rédacteurs du programme rapportent la représentation chez un certain nombre d'élèves qu'il n'y a pas de transformation chimique avant l'équivalence et qu'une transformation n'a lieu qu'à l'équivalence. Nous allons étudier l'existence de cette représentation, ce qui nous conduit aux questions suivantes :

- Est-ce que les étudiants comprennent que plusieurs transformations chimiques successives ont lieu avant l'équivalence ou est-ce que les étudiants n'envisagent qu'une transformation chimique à l'équivalence ?

Nous analysons les raisonnements des élèves dans des situations mettant en jeu différentes techniques de titrages et nous amorçons donc l'étude de quelques variables.

**(2) En quoi les conceptions et représentations détectées dépendent-elles des techniques de titrages et /ou du type de questions ?**

Les techniques de titrage présentent des particularités qui peuvent intervenir dans la compréhension des élèves. Ainsi pour Naija (2004), le saut de pH est un événement perceptible qui renforcerait l'idée que la transformation chimique a lieu à l'équivalence ; le groupe d'experts souligne la difficulté d'exploitation de la variation logarithmique du pH.

Dans notre étude, nous utilisons aussi des titrages avec changement de couleur de la solution et avec suivi conductimétrique, préconisés par le programme.

Ceci nous amène aux questions suivantes :

- Dans le cas d'un titrage avec changement de la couleur de la solution, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?
- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Comment les élèves prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ? Interprètent-ils la diminution de conductance avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

Le titrage est une technique de mesure de quantités de matière qui met en jeu une succession de transformations chimiques. La distinction entre transformation et réaction chimique est enseignée aux élèves pour la première fois en seconde. Nous avons déjà évoqué l'obstacle que représente la détermination du réactif limitant. Or, au cours d'un titrage mettant

en jeu des espèces chimiques en solution, le réactif limitant change. L'un et l'autre des réactifs peuvent être limitant ou en excès selon l'étape du titrage. L'existence même d'une nouvelle transformation chimique à chaque ajout de solution titrante implique qu'il reste un réactif en excès dans le système avant l'équivalence. Nous étudions donc aussi comment les difficultés relevées lors de l'étude sur les réactifs limitants peuvent apparaître lors de l'étude des titrages.

**(3) Retrouve-t-on dans les explications des élèves des difficultés de compréhension relatives aux notions de réactif limitant, transformation chimique et réaction chimique ?**

### **5.3. Questions de recherche relatives à l'effet de quelques variables mises en jeu lors de l'étude de titrages**

Dans ce paragraphe, nous exposons les questions de recherche relatives à l'analyse des variables mises en jeu lors de l'étude des titrages en terminale scientifique. La diversité des titrages étudiés à ce niveau d'enseignement permet une telle analyse. Nous basons cette étude sur les résultats obtenus en première scientifique car nous pouvons en effet supposer retrouver chez des élèves de terminale des représentations, des conceptions déjà repérées en première. Nous nous assurons de la persistance de ces dernières et nous recherchons l'existence éventuelle d'autres en terminale en reprenant la première question de recherche sur la description du système chimique :

**(1) Comment les étudiants décrivent-ils l'évolution du système chimique avant et après l'équivalence ?**

Est-ce que les étudiants comprennent que plusieurs transformations chimiques successives ont lieu avant l'équivalence ou est-ce que les étudiants n'envisagent qu'une transformation chimique à l'équivalence ?

Puis nous pouvons traiter de façon plus systématique l'analyse des variables :

**(2) En quoi les représentations dépendent-elles des techniques de titrage ?**

Dans le cas d'un titrage avec changement de couleur de la solution ou avec indicateur coloré, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?

Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Comment les élèves prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ?

S'ajoute le cas du titrage avec suivi pHmétrique :

Dans le cas d'un titrage avec suivi pHmétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation du pH ? Comment les élèves prennent-ils en compte le saut de pH à l'équivalence ?

Il nous semble intéressant d'analyser aussi l'apport des représentations graphiques. Pour cela, nous proposons dans notre étude des énoncés dont le questionnement cible les variations de conductance d'une part, de pH d'autre part. Nous pourrions alors étudier la pertinence de la variable « questionnement » sur les réponses et explications des élèves.

**(3) Quels sont les effets de différents questionnements sur les représentations des élèves ?**

Dans le cas du titrage avec suivi conductimétrique, interprètent-ils la diminution de conductance avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

Dans le cas du titrage avec suivi pHmétrique, interprètent-ils l'augmentation de pH avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

En particulier, l'étude du titrage acido-basique selon les trois techniques de suivi (avec indicateur coloré, conductimétrique et pHmétrique) nous permettra d'étudier la variable « technique de suivi » et d'étudier par exemple si, comme le suggèrent les auteurs du programme, le suivi conductimétrique améliore la compréhension des élèves.

**(4) Est-ce qu'utiliser telle ou telle technique de suivi se révèle pertinent pour une meilleure compréhension du titrage ?**

## **Chapitre 3**

### **- Stœchiométrie en classe de seconde -**

#### **Des conceptions des élèves à la compréhension de la notion de réactif limitant**

Dans ce chapitre, nous travaillons sur notre premier axe de recherche relatif à l'explication de l'arrêt d'une transformation chimique par des élèves de seconde :

- Comment des élèves de seconde expliquent-ils l'arrêt d'une transformation chimique avant et après enseignement de la stoechiométrie?

En particulier, nous observons les manifestations de représentations de type « les deux réactifs ont été totalement transformés » ou « un seul réactif a été totalement transformé » à la fin de la transformation. Et nous nous demandons si ces représentations dépendent de l'état physique des réactifs. Il s'agit de la deuxième question de recherche traitée dans cette étude :

- Est-ce que les représentations de l'arrêt de la transformation chimique dépendent de l'état physique des réactifs ?

Et, nous étudions les effets de l'enseignement de la stoechiométrie :

- Quels effets l'enseignement actuel de seconde a-t-il sur ces représentations ?

Dans un premier paragraphe, nous exposons la méthodologie utilisée. Puis, nous présentons les résultats obtenus aux questionnaires et nous les analysons. Ensuite nous discutons ces résultats. En dernière partie nous formulons nos conclusions et des propositions quant à l'élaboration de séquences d'enseignement au sujet de la stoechiométrie.

## **1. Méthodologie**

### **1.1. Présentation des questionnaires**

Nous utilisons des questionnaires « papier crayon ». Nous questionnons les élèves, avant et après enseignement de la stoechiométrie en seconde, sur la composition de systèmes chimiques à la fin de transformations chimiques afin d'étudier les manifestations de deux représentations de l'arrêt de transformations chimiques décrites au paragraphe 4.1. du chapitre 2. Nous les rappelons ici. La première a été repérée lors de transformations chimiques mettant en jeu deux solutions (Laugier et Dumon, 2000) : les deux réactifs sont, pour un certain

nombre d'élèves, totalement transformés à la fin de la transformation chimique, quelles que soient les proportions dans l'état initial. L'autre a été repérée pour des transformations chimiques mettant en jeu un solide et une solution (Gauchon, 2002) : seulement un des réactifs est totalement transformé, quelles que soient les proportions.

Nous étudions la compréhension par les élèves de quatre transformations suggérées par le programme de seconde en vigueur.

Deux transformations mettent en jeu des réactifs dans le même état physique :

Situation 1 : oxyde de cuivre (solide) et carbone (solide) ;

Situation 2 : solution d'hydroxyde de sodium et solution de sulfate de cuivre.

Deux transformations mettent en jeu des réactifs dans différents états physiques :

Situation 3 : craie (solide) et solution d'acide chlorhydrique ;

Situation 4 : fer (solide) et solution de sulfate de cuivre.

Les descriptions des situations s'appuient sur des faits qui peuvent être observés par les élèves lors d'une réalisation expérimentale. Nous donnons l'intégralité des énoncés lors de la présentation des résultats et en annexe 1. Une étude menée dans le cadre d'un mémoire de tutorat (Grisard, 2006) s'intéresse aux effets de différentes formulations sur les réponses données par les élèves. Les effets des expressions « on place....dans... », ou « on ajoute...dans... » et « on mélange ....et ... » d'une part, de la mention d'un seul ou de deux produits de la transformation d'autre part sont étudiés. Les résultats obtenus montrent que ces changements dans la formulation des énoncés n'ont pas d'influence significative sur les réponses.

Nous demandons aux élèves d'expliquer l'arrêt de la transformation chimique dans chaque cas. Pour cela, les élèves répondent à des questions à choix multiple ; les différentes propositions émanent d'une précédente étude avec questions ouvertes (Gauchon, 2002). Nous en avons extrait les réponses les plus fréquentes ; les élèves ont donc à choisir entre quatre propositions. Deux réponses privilégient un des deux réactifs, une troisième mentionne que les deux réactifs ont été totalement transformés et une quatrième exprime que l'un ou l'autre est totalement transformé à la fin de la transformation chimique. Une dernière proposition appelée « autre réponse » permet aux élèves de développer leur propre réponse s'ils le souhaitent. De plus, les élèves doivent justifier leur choix.

## **1.2. Présentation des échantillons**

La population avant enseignement est constituée de 116 élèves de seconde issus de quatre classes d'un même établissement scolaire : 58 sont interrogés sur les situations 1 et 3, 58 sur les situations 2 et 4. La population après enseignement est constituée de 177 élèves de seconde issus de six classes d'un autre établissement scolaire : 92 sont interrogés sur les situations 1 et 3, 85 sur les situations 2 et 4.

Les conclusions quant aux effets éventuels de l'enseignement devront être traitées avec précaution car deux établissements différents sont utilisés avant et après enseignement. Signalons cependant que les populations de ces deux établissements peuvent être considérées comme équivalentes car ces établissements se trouvent dans deux villes moyennes aux statuts socioéconomiques semblables.

Dans chaque classe, la moitié des élèves est questionnée sur les situations 1 et 3 et l'autre moitié sur les situations 2 et 4. De ce fait les populations ayant répondu aux situations 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part, sont équivalentes.

## **2. Résultats**

Nous présentons d'abord les réponses concernant les situations où les réactifs sont dans le même état physique puis celles concernant les situations où les réactifs sont dans des états physiques différents.

## 2.1. Analyse des réponses pour des réactifs dans le même état physique

### 2.1.1. Enoncés et explicitation des catégories de réponses

On mélange de l'oxyde de cuivre (solide) et du carbone (solide) dans un tube à essai. Si on chauffe fortement (cette réaction nécessite un apport d'énergie), on observe la formation de cuivre et de dioxyde de carbone.

On n'arrête pas de chauffer.

A votre avis, la réaction s'arrête lorsque :

- ☐ tout l'oxyde de cuivre a été transformé
- ☐ l'oxyde de cuivre et le carbone ont été tous les deux complètement transformés
- ☐ tout le carbone a été transformé
- ☐ tout l'oxyde de cuivre ou bien tout le carbone a été transformé
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas

Expliquer votre réponse :

.....

#### ***Enoncé 1- Oxyde de cuivre (solide) et carbone (solide)***

Dans un bécher, on mélange une solution de sulfate de cuivre avec une solution d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité d'hydroxyde de cuivre.

**(même questionnement)**

#### ***Enoncé 2 – solution de sulfate de cuivre et solution d'hydroxyde de sodium***

Nous avons choisi pour l'ensemble des situations des intitulés identiques pour les catégories de réponses, nous les explicitons maintenant. Ainsi, les première et troisième propositions sont regroupées dans la catégorie intitulée « *un seul des réactifs est transformé* ». La deuxième proposition correspond à la catégorie intitulée « *les deux réactifs sont totalement transformés* ». La quatrième proposition correspond à la catégorie intitulée « *réactif limitant* ».



### 2.1.2. Résultats

<div style="text-align: center;"> <b>Situations</b>  <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100px; margin: 0 auto;"></div> </div>	<b>Situation 1</b> <i>Deux solides</i> (CuO et C)		<b>Situation 2</b> <i>Deux solutions</i> (NaOH et CuSO <sub>4</sub> )	
	% avant N=58	% après N=92	% avant N=58	% après N=85
<i>Un seul des réactifs est transformé</i>	10,5	15	20,5	18
<i>Les deux réactifs sont totalement transformés</i>	34,5	30	33	36
<i>Réactif limitant</i>	22,5	48	15,5	35
<i>Autre réponse</i>	3,5	2	3,5	4
<i>'je ne sais pas' ou sans réponse</i>	29	5	27,5	7
<b>Total</b>	100	100	100	100

**Tableau 1a** – Réactifs dans le même état physique – Situations 1 et 2 – Répartition des réponses

Avant enseignement, au moins un quart des questionnaires (29% ; 27,5%) sont sans réponse. Les taux de réponses utilisant la notion de réactif limitant sont faibles (22,5% ; 15,5%), ce qui n'est pas surprenant puisque cette notion n'a pas encore été étudiée par les élèves. Si nous examinons les autres réponses, nous observons que la réponse de type « *les deux réactifs sont totalement transformés* » est la plus fréquemment sélectionnée et avec une fréquence similaire pour les deux situations (34,5% ; 33%). L'autre type de réponse « *un seul des réactifs est transformé* » est peu fréquent : 10,5% (5,2% pour l'oxyde de cuivre et 5,2% pour le carbone) et 20,5% (13,5% pour les ions cuivre et 7% pour les ions hydroxyde).

Après enseignement, très peu de questionnaires sont « sans réponse » (5% ; 7%). De un tiers (35%, situation 2) à la moitié (48%, situation 1) des élèves utilisent la notion de réactif limitant. La répartition des réponses incorrectes apparaît similaire dans les deux cas : 15% (8% pour l'oxyde de cuivre et 7% pour le carbone) et 18% (7% pour les ions cuivre et 11% pour les ions hydroxyde) de réponses du type « *un seul des réactif est transformé* », et de 30% à 36% pour les réponses du type « *les deux réactifs sont totalement transformés* ». Cette

dernière catégorie représente donc un tiers environ des réponses pour des réactifs dans le même état physique.

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, les élèves doivent justifier leur choix.

Avant enseignement, beaucoup d'élèves (près de la moitié) ne le font pas (Tableau 1b).

Après enseignement, les explications sont plus nombreuses. Nous avons établi trois catégories d'explications.

<div style="text-align: center;"> <b>Situations</b>    <b>Catégories d'explications</b> </div>	<b>Situation 1</b> <i>Deux solides</i> (CuO et C)		<b>Situation 2</b> <i>Deux solutions</i> (NaOH et CuSO <sub>4</sub> )	
	% avant N=58	% après N=92	% avant N=58	% après N=85
<i>Un seul réactif privilégié</i>	5	8	12	6
<i>Les réactifs sont transformés pour former des produits</i>	17,5	28	21	31
<i>Réactif limitant ou excès de réactif</i>	14	43	3,5	32
<i>Autre justification</i>	20,5	13	17	16
<i>Pas de justification</i>	43	8	46,5	15
Total	100	100	100	100

**Tableau 1b** - Réactifs dans le même état physique – Situations 1 et 2 – Répartition des explications

Certaines explications supposent une conception de type agent/patient (Brosnan, 1989):

- *Parce que l'oxyde de cuivre agit sur le carbone.*

D'autres font référence à un changement d'état physique ou à un phénomène de dissolution plutôt qu'à une transformation chimique :

- *Parce que le sulfate de cuivre se dissout dans la solution d'hydroxyde de sodium.*

Nous avons regroupé de telles explications dans la catégorie intitulée « *un seul réactif privilégié* ». Elles accompagnent le plus souvent la réponse « *un seul réactif a été transformé* ».

Une deuxième catégorie d'explications ne fait pas référence à la stoechiométrie, elle est intitulée « *les réactifs sont transformés pour former des produits* » et correspond à des explications du type :

- *Pour que la réaction chimique s'arrête, il faut avant tout que tous les réactifs se transforment pour donner des produits.*

- [...] car les deux solides subissent une transformation.

Ce type d'explication est donné principalement pour justifier des réponses du type « *les deux réactifs sont totalement transformés* »

Enfin, certains élèves ne privilégient aucun des réactifs dans leurs explications et font référence aux notions de réactif en excès ou limitant :

- Car il doit y avoir un réactif en excès et un réactif limitant.
- Une réaction s'arrête lorsqu'un des deux produits s'est consommé.

Certaines justifications sont même plus complètes et comportent les différentes possibilités de réactif limitant :

- Si un des éléments se transforme entièrement ou bien les deux en même temps alors la réaction s'interrompt.
- La réaction s'arrête quand l'un des deux ou les deux réactifs disparaissent.

Toutes ces explications sont regroupées dans la catégorie intitulée « *réactif limitant ou excès de réactif* », elles accompagnent des réponses de type « *réactif limitant* ».

Nous constatons que les explications données sont souvent des paraphrases des propositions choisies. En comparant, après enseignement, les taux des différentes catégories d'explications (Tableau 1b) avec les taux des différentes réponses (Tableau 1a), nous observons que la répartition des explications est bien en accord avec celle des réponses. Nous constatons une cohérence forte entre les types de réponse et les justifications associées.

## 2.2. Analyse des réponses pour des réactifs dans différents états physiques

### 2.2.1. Enoncés et explicitation des catégories de réponses

On place de la craie (carbonate de calcium de formule  $\text{CaCO}_3$ ) dans une solution d'acide chlorhydrique. Le carbonate de calcium et l'acide chlorhydrique réagissent. On peut observer un dégagement de dioxyde de carbone.

A votre avis, la réaction s'arrête :

- ☐ quand il n'y a plus d'acide chlorhydrique.
- ☐ quand il n'y a plus de craie.
- ☐ quand il n'y a plus soit d'acide chlorhydrique, soit de craie.
- ☐ quand il n'y a plus ni de craie, ni d'acide chlorhydrique.
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas.

Expliquez votre réponse :

.....

#### *Enoncé 3- craie (solide) et solution d'acide chlorhydrique*

La réaction entre de la limaille de fer (solide) et une solution de sulfate de cuivre (de couleur bleue caractéristique de la présence d'ions cuivre II) produit des ions fer II en solution et du cuivre.

On place quelques grammes de limaille dans un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre.

**(même questionnement)**

#### *Enoncé 4- fer (solide) et solution de sulfate de cuivre*

Les intitulés des catégories sont identiques à ceux des situations avec réactifs dans le même état physique.

### 2.2.2. Résultats de la situation 3 : craie et acide chlorhydrique

Situation 3 <i>Un solide et une solution</i> (CaCO <sub>3</sub> et HCl)		
Catégories de réponses	% Avant N=58	% Après N=92
<i>Un seul des réactifs est transformé</i>	43	44
<i>Les deux réactifs sont totalement transformés</i>	15,5	12
<i>Réactif limitant</i>	22,5	36,5
<i>Autre réponse</i>	3,5	0
<i>'je ne sais pas' ou sans réponse</i>	15,5	7,5
Total	100	100
Catégories d'explications	% Avant N=58	% Après N=92
<i>Un seul réactif privilégié</i>	38	36
<i>Les réactifs sont transformés pour former des produits</i>	10,5	14
<i>Réactif limitant ou excès de réactif</i>	19	29
<i>Autre justification</i>	8,5	7
<i>Pas de justification</i>	24	15
Total	100	100

**Tableau 2** - Réactifs dans des états physiques différents – Situation 3 – Répartition des réponses et des explications

Avant enseignement, moins de questionnaires (15,5%) que pour les situations 1 et 2 ne comportent pas de réponses. Nous pouvons supposer qu'une telle réaction est plutôt bien connue des élèves parce que les réactions entre l'acide chlorhydrique et divers matériaux sont étudiées en classe de troisième. Mais moins d'un quart (22,5%) des réponses sont du type « *réactif limitant* ». Si nous nous intéressons aux réponses incorrectes, la catégorie « *un seul des réactifs est transformé* » regroupe 43% des réponses, parmi celles-ci 36% correspondent au choix de la craie et 7% à celui de l'acide chlorhydrique.

Après enseignement de la stoechiométrie, le taux de bonnes réponses (36,5%) est supérieur au taux avant enseignement. La réponse de type « *un seul des réactifs est transformé* » est donnée par 44% des élèves, et la craie est nommée dans un tiers (32,5%) des réponses. Ainsi, dans ce cas, un tiers des élèves identifie la disparition du réactif solide avec la

fin de la transformation chimique. Les justifications accompagnant cette réponse révèlent souvent une conception de type « agent/patient » (Brosnan, 1989) :

- *L'acide chlorhydrique fait entièrement disparaître la craie.*

Nous remarquons aussi qu'un certain nombre d'élèves n'interprètent pas l'évolution du système chimique comme une transformation chimique mais plutôt comme un phénomène de dissolution ou un changement d'état physique :

- *Elle [la transformation] s'arrête lorsque la craie a disparu sous sa forme solide.*
- *Comme on le sait, la craie fond.*

### 2.2.3. Résultats de la situation 4 : fer (solide) et solution de sulfate de cuivre

<b>Situation 4</b> <b><i>Un solide et une solution</i></b> <b>(Fe et CuSO<sub>4</sub>)</b>		
<b>Catégories de réponses</b>	<b>% avant N=58</b>	<b>% après N=85</b>
<i>Un seul des réactifs est transformé</i>	24	34
<i>Les deux réactifs sont totalement transformés</i>	34,5	23,5
<i>Réactif limitant</i>	17,5	38
<i>Autre réponse</i>	5	0
<i>'je ne sais pas' ou sans réponse</i>	19	4,5
Total	100	100
<b>Catégories d'explications</b>	<b>% avant N=58</b>	<b>% après N=85</b>
<i>Un seul réactif privilégié</i>	12	27
<i>Les réactifs sont transformés pour former des produits</i>	15,5	17
<i>Réactif limitant ou excès de réactif</i>	15,5	27
<i>Autre justification</i>	17,5	10
<i>Pas de justification</i>	39,5	18
Total	100	100

**Tableau 3** - *Réactifs dans des états physiques différents – Situation 4 – Répartition des réponses et des explications*

Avant enseignement de la stoechiométrie (Tableau 3), un certain nombre de questionnaires (19%) sont « sans réponse » et peu de réponses (17,5%) sont du type « Réactif

*limitant* ». Si nous regardons les réponses incorrectes, nous constatons que les réponses « *les deux réactifs sont totalement transformés* » sont les plus fréquentes : elles représentent un tiers (34,5%) des réponses. Ce qui distingue cette situation de la situation 3. La réponse « *un seul des réactifs est transformé* » apparaît aussi, près d'un quart des élèves (24%) la choisissent en privilégiant la disparition du fer (19%).

Après enseignement, le taux de réponses correctes (38%) est plus élevé qu'avant enseignement. En ce qui concerne les réponses incorrectes, la réponse la plus fréquente est « *un seul des réactifs est transformé* », elle est choisie par un tiers (34%) des élèves. Dans ce cas aussi, la disparition du solide est privilégiée par un quart des élèves (26%). Les explications relevées sont similaires à celles mentionnées lors de la situation 3 avec la craie. Un élève explique par exemple :

- *Un solide se dissout souvent dans un liquide jusqu'à disparaître.*

Un autre a une interprétation du type « patient/agent » :

- *La limaille est rongée.*

L'autre catégorie « *les deux réactifs sont totalement transformés* » apparaît dans près d'un quart (23.5%) des réponses.

### 3. Discussion

Nous discutons de l'effet de l'enseignement puis des types de représentation de l'arrêt d'une transformation chimique repérés selon les situations.

Comme nous l'avons argumenté précédemment, nous pouvons considérer les deux échantillons (avant et après enseignement) comme représentatifs d'une population moyenne d'élèves de seconde en France. De plus, les contenus d'enseignement et les activités sont définis très précisément par les textes officiels, les documents d'accompagnement de programmes et les manuels scolaires, il devrait donc y avoir peu de différences entre les enseignements menés d'un établissement scolaire à un autre. C'est pourquoi nous considérons les différences de résultats entre « avant » et « après » comme des effets de l'enseignement. Cependant, nous prenons soin de considérer ces résultats comme préliminaires. D'autres études sont sans doute nécessaires pour confirmer leur stabilité avec d'autres populations et pour identifier éventuellement des effets liés à différentes façons d'enseigner la notion de stoechiométrie.

Nous nous intéressons tout d'abord à la répartition des réponses correctes et incorrectes avant et après enseignement (Tableau 4). Les taux de réponses correctes sont similaires dans toutes les situations avant enseignement de la stoechiométrie (entre 15 et 22%). Ils sont plus élevés (de 35 à 48%) chez les élèves qui ont étudié le concept de stoechiométrie avant de répondre à l'enquête.

Question Type de réponse	Réactifs dans le même état physique				Réactifs dans des états physiques différents			
	Situation 1		Situation 2		Situation 3		Situation 4	
	% avant	% après	% avant	% après	% avant	% après	% avant	% après
Réponse correcte	22,5	48	15,5	35	22,5	36,5	17,5	38
Réponse incorrecte	48,5	47	57	58	62	56	63,5	57,5
Pas de réponse	29	5	27,5	7	15,5	7,5	19	4,5

**Tableau 4** – Répartition des réponses correctes et incorrectes selon les situations

Nous remarquons que même après avoir étudié la stoechiométrie en seconde, près de la moitié des élèves (de 47 à 58%) n'utilisent pas la notion de réactif limitant. Nous notons aussi que les taux de réponses incorrectes sont très proches avant et après enseignement. Il semblerait que l'enseignement a peu d'effet sur les réponses incorrectes. Et nous observons une diminution des questionnaires « sans réponse ».

En ce qui concerne les réponses incorrectes, les raisonnements des élèves semblent dépendre des situations. Le tableau suivant (Tableau 5) représente la répartition des différentes réponses incorrectes selon les situations.

Question Type de réponse	Réactifs dans le même état physique				Réactifs dans des états physiques différents			
	Situation 1		Situation 2		Situation 3		Situation 4	
	% avant	% après	% avant	% après	% avant	% après	% avant	% après
Un seul des réactifs a été transformé	22	32	36	31	69	79	38	59
Les deux réactifs sont totalement transformés	71	64	58	62	25	21	54	41
Autre réponse	7	4	6	7	6	0	8	0

**Tableau 5** – Répartition des types de réponses incorrectes selon les situations



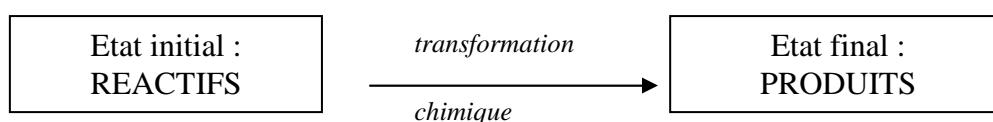
Pour les situations 1 et 2 (réactifs dans le même état physique), nous notons que la représentation « les deux réactifs sont totalement transformés quelles que soient les proportions » apparaît avec des scores élevés avant ou après enseignement.

Pour la situation 3 (craie et acide chlorhydrique), la réponse « un seul des réactifs est transformé » (le solide étant préférentiellement choisi) est largement majoritaire avant (69%) ou après (79%) enseignement. La quatrième situation (fer et sulfate de cuivre) donne des résultats plus mitigés. Si nous comparons les réponses des élèves après enseignement aux réponses avant enseignement, nous observons moins de réponses du type « les deux réactifs sont totalement transformés » et plus de réponses du type « un seul des réactifs est transformé » (le solide étant alors privilégié).

Pour les transformations chimiques (situation 1 et 2) mettant en jeu des réactifs dans le même état physique, la représentation que « les deux réactifs sont totalement transformés quelles que soient les proportions dans l'état initial » émerge clairement. L'analyse des justifications nous éclaire sur cette représentation. Les élèves fournissant de telles explications ne prennent pas en compte la stoechiométrie, ils en restent à un aspect qualitatif. Ils sembleraient attribuer des qualités intrinsèques aux composés chimiques. Certains ont le « pouvoir » de réagir : les réactifs. D'autres d'être produits : les produits.

- *La fin de la réaction est marquée par la transformation des deux réactifs, en effet deux produits déjà transformés ne peuvent plus se transformer.*
- *Car dans le mélange, on mélange du sulfate de cuivre avec une solution d'hydroxyde de sodium. Donc tous les ions réagissent car ce sont tous les deux des réactifs.*
- *Ce sont les réactifs  $[\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{OH}^-]$  donc quand ils réagissent entre eux, ils se transforment en hydroxyde de cuivre.*

Qualifier un composé chimique de réactif l'assujettirait à réagir, et le composé chimique qualifié de produit ne pourrait qu'être le résultat de la transformation chimique. Il est intéressant de mettre en parallèle de telles justifications et un schéma (**figure 2**) que nous avons relevé dans un manuel scolaire.



**Figure 2 – Une représentation de la transformation chimique** (Durandeau et al., 2000, p.235)

Ce schéma peut être considéré comme résultant d'une superposition du niveau empirique (celui de la transformation chimique) et du niveau du modèle (celui de la réaction chimique). L'état initial du système est confondu avec le côté gauche de l'équation de réaction, l'état final est confondu avec le côté droit de l'équation de réaction. Aucune indication n'est donnée sur d'éventuels réactifs en excès dans l'état final.

## 4. Conclusions et perspectives

Notre étude illustre le fait que les représentations dépendent des situations. Si la représentation « les deux réactifs sont totalement transformés quelles que soient les proportions » est favorisée lorsque les réactifs sont dans le même état physique, celle-ci semble être en compétition avec la représentation « un seul des réactifs est transformé » quand un des réactifs est solide. Il est intéressant de noter que dans la situation 4, l'enseignement semble renforcer la représentation « un seul des réactifs est transformé ». Cette étude montre que la représentation « les deux réactifs sont totalement transformés quelles que soient les proportions » est la plus commune.

Comme nous l'avons discuté précédemment, les explications des élèves révèlent souvent une confusion entre le niveau empirique de la transformation chimique et le modèle de la réaction chimique, et l'enseignement (par des schémas approximatifs de manuels scolaires par exemple) pourrait renforcer cette confusion. Nous pensons que distinguer clairement ces deux niveaux doit faire partie de la stratégie d'enseignement afin d'aider au développement conceptuel des élèves.

Les résultats du test après enseignement nous amènent à penser que les deux représentations sont très ancrées : elles sont en effet clairement présentes dans les réponses des élèves même après étude de la stoechiométrie à l'aide de tableaux d'avancement en seconde. Ces résultats montrent la difficulté des élèves à maîtriser la notion de réactif limitant alors même qu'un des objectifs du programme est de « *permettre aux élèves, principalement par une approche expérimentale, de comprendre qu'une transformation chimique ne nécessite pas que les réactifs soient dans des proportions particulières dans l'état initial* » (Ministère, 2000, p.126). Une étude auprès d'élèves de première scientifique (Ducamp et Rabier, 2007) sur la maîtrise de l'outil avancement de la réaction pointe les mêmes difficultés. Ces auteurs observent que l'outil tableau d'avancement est une méthode algorithmique efficace mais qu'elle est mise en échec dès lors que les concepts sous-jacents (réactif limitant, mole,

quantité de matière) doivent être mobilisés. Il nous semble donc nécessaire que la stratégie d'enseignement prenne mieux en compte les représentations des élèves avant d'introduire une étude quantitative de la stoechiométrie. Nous pensons que les situations proposées dans notre étude peuvent être utiles dans l'élaboration d'une séquence d'enseignement-apprentissage visant à faire évoluer les représentations des élèves. Nous envisageons de demander aux élèves de formuler individuellement des prédictions à propos des quatre situations et ensuite de les comparer avec les prédictions de leurs camarades, puis de les confronter à des résultats d'expériences. L'idée serait d'organiser des activités d'enseignement de sorte que les élèves explicitent leurs représentations et se confrontent à leurs contradictions.

Nous avons noté que les taux des réponses incorrectes sont stables avant et après enseignement et que la fréquence des questionnaires sans réponse diminue tandis que la fréquence des réponses correctes augmente. Nous n'avons pas pu dans notre étude, du fait de populations différentes, suivre l'évolution des réponses de chaque élève. En référence à la théorie de Piaget où sont proposées deux sortes de situations sources d'évolution des structures cognitives : les contradictions et les lacunes (Piaget, 1975), il semble que l'enseignement usuel, faute de mettre les élèves face à leurs contradictions, ne permette pas l'évolution des représentations erronées et permette seulement aux élèves qui « ne savaient pas » d'acquérir une représentation correcte. Ce dernier point reste une hypothèse que des études ultérieures devront confirmer.

## Chapitre 4

### - Compréhension des titrages en classe de première scientifique – Représentations des élèves et premières études de variables didactiques

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la compréhension des titrages et aux représentations des élèves lorsqu'ils abordent ces techniques pour la première fois en première scientifique.

Dans une première partie, nous précisons la méthodologie adoptée pour mener cette étude.

Dans une deuxième partie, par l'analyse des réponses et des explications, nous abordons notre première question de recherche relative à la description de l'évolution du système chimique (chapitre 2 paragraphe 5.2.). En particulier, nous nous intéressons aux manifestations de la conception « mélange » avant l'équivalence, en étudiant la question suivante :

- Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou est-ce qu'ils n'envisagent qu'une transformation chimique à l'équivalence ?

En première scientifique, comme nous l'avons déjà précisé, deux techniques sont utilisées : l'une avec changement de couleur de la solution, l'autre avec suivi conductimétrique. Nous étudions comment les élèves utilisent les informations propres à chaque technique de titrage.

- Dans le cas d'un titrage avec changement de la couleur de la solution, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?
- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Comment les élèves prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ? Interprètent-ils la diminution de conductance avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

Dans une troisième partie, nous discutons les différents résultats. Nous synthétisons les éléments de réponse aux questions précédentes, puis nous étudions les effets de certaines variables.

- En quoi les représentations dépendent-elles des techniques de titrage ?
- En quoi les représentations dépendent-elles du type de question ?

Nous discutons aussi de quelle manière des difficultés de compréhension relatives aux notions de réactif limitant, transformation chimique et réaction chimique se manifestent dans la compréhension d'un titrage. Ce qui se rapporte à la question de recherche :

- retrouve-t-on dans les explications des élèves des difficultés de compréhension relatives aux notions de réactif limitant, transformation chimique et réaction chimique ?

Nous terminons cet exposé en apportant un certain nombre de conclusions en termes de représentation des titrages. Et nous dégageons des questions à approfondir ou à développer lors de l'étude en terminale scientifique.

## **1. Méthodologie**

Nous avons mené notre étude à l'aide de questionnaires écrits. Dans ce paragraphe, nous détaillons l'élaboration des questionnaires, nous décrivons les différents énoncés proposés, les populations étudiées, les conditions de passation des questionnaires et la méthode d'analyse des données.

### **1.1. Présentation générale des questionnaires**

#### **1.1.1. Elaboration des questionnaires**

En fin d'année scolaire 2004 (avril /mai), nous avons procédé à huit entretiens d'élèves de première et terminale scientifiques au sujet de titrages acido-basiques avec indicateurs colorés, avec suivi pHmétrique et conductimétrique. Les protocoles (voir annexe 2) comportaient des questions d'abord très ouvertes sur ce qui se passe dans le système après chaque ajout de solution titrante puis des questions plus focalisées sur la présence de différentes espèces chimiques, une estimation de leurs quantités de matière respectives, l'existence d'une transformation chimique à différents moments du titrage. Ces entretiens nous ont permis de mettre au point la formulation des questions que nous proposons ensuite dans les questionnaires papier crayon.

Les questionnaires portent sur différentes situations impliquant des titrages étudiés au cours de l'enseignement. En première scientifique, deux types de titrages sont étudiés. Pour le

premier, il s'agit de titrages mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction avec changement de couleur de la solution. Le programme en préconise deux : le dosage d'ions fer II par les ions permanganate et le dosage du diiode par les ions thiosulfate. Pour le second type de titrage, il s'agit du dosage par suivi conductimétrique d'une solution de soude par une solution d'acide chlorhydrique. Dans les questionnaires, nous utilisons ces trois titrages. Enfin, nous utilisons un quatrième titrage qui n'apparaît pas dans les programmes : le titrage par suivi conductimétrique d'ions chlorure par des ions argent. Cette situation nous permet d'étudier de quelle manière les élèves transfèrent leurs connaissances à des situations non traitées en classe.

### **1.1.2. Description des questionnaires**

Pour chaque situation, une première partie de l'énoncé consiste en la description du titrage puis dans une seconde partie figurent les questions. Nous ne détaillons pas les spécificités de chaque situation dans ce paragraphe, nous le ferons lors de la présentation des résultats au cas par cas. Deux types de questionnement sont envisagés, nous les décrivons maintenant.

#### ***1.1.2.1. Questionnement « Composition du système chimique »***

Ce questionnement est proposé pour les différents titrages énumérés ci-dessus. Il s'agit de questions à choix multiple avec justification des choix. Une première question fermée amène l'élève à indiquer les espèces chimiques présentes dans l'erlenmeyer avant l'équivalence. Puis la même question est posée pour une étape du titrage au-delà de l'équivalence. Pour chacune de ses réponses, l'élève est incité à expliquer ses choix.

Nous avons veillé à ne pas faire apparaître le terme d'équivalence dans le document pour ne pas focaliser l'attention des élèves sur ce terme.

#### ***1.1.2.2. Questionnement « Variation »***

Ce questionnement est proposé pour les titrages avec suivi conductimétrique. Le graphique de variation de la conductance en fonction du volume de solution titrante ajouté figure dans l'énoncé. Le questionnement porte sur les variations de conductance avant et

après l'équivalence. Il s'agit de questions à choix multiples avec justification des choix. Une première question fermée conduit l'élève à expliquer la diminution de la conductance avant l'équivalence. Une proposition « autre réponse » permet à l'élève d'exprimer ses propres réponses s'il le souhaite. Une deuxième question similaire porte sur l'augmentation de la conductance après l'équivalence.

## **1.2. Présentation de la population**

La population regroupe 515 élèves de 19 classes de première scientifique issues de 10 établissements différents. Ces établissements se situent pour la plupart dans l'académie de Grenoble mais aussi dans les académies de Clermont-Ferrand, Créteil et Lyon. Sont représentés des établissements de banlieue, de grandes villes et de petites villes. Cette population peut être considérée comme représentative d'une population moyenne de première scientifique. Nous avons fait passer les questionnaires après enseignement en fin d'année scolaire 2005 pour certaines classes et en fin d'année scolaire 2006 pour les autres. Chaque élève est questionné sur 2 des 6 énoncés proposés. Nous avons réparti des énoncés sur l'ensemble des classes de manière à avoir des effectifs suffisants pour chacun. Le Tableau 6 résume la répartition des échantillons et les effectifs pour chaque énoncé.

			Effectifs par année		Nombre d'établissements par académie			
	Titration avec :	Effectif total	2005	2006	Clermont-Ferrand	Créteil	Grenoble	Lyon
Questionnement « Composition du système chimique »	changement de couleur de la solution des ions fer II par les ions permanganate	170	72	98	0	1	4	1
	changement de couleur de la solution du diiode par les ions thiosulfate	129	114	15	1	0	5	0
	suivi conductimétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	169	75	94	0	2	3	1
	suivi conductimétrique des ions chlorure par les ions argent	156	83	73	1	0	5	0
Questionnement « Variation »	suivi conductimétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	163	105	58	1	0	5	0
	suivi conductimétrique des ions chlorure par les ions argent	223	63	160	0	1	2	1

**Tableau 6 : Populations ayant répondu à chaque énoncé**

### 1.3. Conditions de passation des questionnaires

Les questionnaires ont été remis en général aux enseignants qui ont fait passer les questionnaires dans leur classe. Dans certains cas, j'étais présente. J'ai alors exposé le but de ce travail et j'ai donné les consignes aux élèves.



J'ai demandé aux enseignants de faire passer ces questionnaires dans les conditions d'un devoir surveillé, c'est-à-dire en veillant au fait que les réponses soient bien individuelles. Et pour éviter d'éventuelles copies entre élèves, deux questionnaires différents étaient prévus par classe, chaque questionnaire était distribué à un élève sur deux. J'ai demandé aux professeurs de « mettre à l'aise » les élèves afin de leur permettre de répondre le plus librement possible en insistant sur le fait qu'il ne s'agissait pas d'une évaluation scolaire. Les enseignants devaient signaler aux élèves que les réponses attendues ne demandaient aucun calcul, qu'ils devaient absolument expliquer leur choix. Enfin les enseignants ne devaient répondre à aucune question des élèves.

Le temps de passation était de 20 min.

#### **1.4. Méthode d'analyse des données**

Nous décrivons dans ce paragraphe comment nous avons procédé pour élaborer les catégories de réponses d'une part et les catégories d'explications d'autre part.

En ce qui concerne les réponses, leur variété est restreinte du fait de la forme de la question à choix multiple. Dans un premier temps, lors du dépouillement, nous n'avons écarté aucune combinaison parmi les choix possibles. Cela dans le but de laisser émerger des types de réponse autres que ceux dont nous pouvions présupposer l'existence à partir de l'analyse bibliographique et des entretiens préalables à l'élaboration des questionnaires. Puis nous avons gardé les catégories de réponses dont la fréquence était significative ou bien dont l'interprétation présentait un intérêt pour notre étude. Toutes les autres réponses ont été regroupées dans la catégorie intitulée « Autres ». Les catégories de réponses peuvent donc être qualifiées d'émergentes ou ancrées dans les données en référence à la « Grounded Theory » (Strauss et Corbin, 1990) car elles sont issues à la fois des données et de catégories implicites du chercheur.

En ce qui concerne les catégories d'explications, notre démarche a été la même. Certaines catégories étaient présupposées mais d'autres ont émergé lors du dépouillement. Nous n'avons retenu que les plus significatives et regroupé les autres sous l'intitulé « Autres ».

## 2. Résultats et analyses

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats pour chaque énoncé. Une première partie concerne les énoncés comportant un questionnaire « Composition du système chimique », une seconde partie concerne les énoncés comportant un questionnaire « Variation ».

### 2.1. Questionnement « Composition du système chimique »

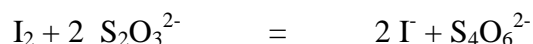
Quatre titrages donnent lieu à ce type de questionnaire : deux titrages par réaction d'oxydoréduction avec changement de couleur de la solution, un titrage par réaction acido-basique avec suivi conductimétrique, un titrage par réaction de précipitation avec suivi conductimétrique. Pour chaque titrage, nous précisons en premier lieu le contenu théorique. Nous décrivons ensuite l'énoncé proposé aux élèves. Puis nous présentons les catégories de réponses. Dans une dernière partie, nous donnons les résultats et nous les analysons.

#### 2.1.1. Titrages d'oxydoréduction avec changement de couleur de la solution

##### 2.1.1.1. Contenu théorique

##### 2.1.1.1.1. Titrage du diiode par les ions thiosulfate

L'équation de la réaction chimique est la suivante :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction qui met en jeu les deux couples rédox :  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  ( $E_2^0 = 0,62 \text{ V}$ ) et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $E_1^0 = 0,08 \text{ V}$ ). Le calcul de la constante d'équilibre conduit au résultats suivant :  $K = 10^{18}$ . Cette réaction peut être considérée comme totale.

La solution titrante est une solution de thiosulfate de sodium, incolore. La solution titrée est une solution de couleur brune.

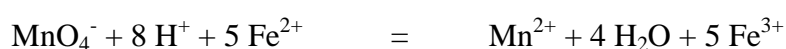
Avant l'équivalence, après ajout de solution de thiosulfate de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont : le diiode, réactif en excès, les ions iodure et les ions tétrathionate produits lors des transformations chimiques ainsi que les ions spectateurs.

La fin du titrage est caractérisée par la décoloration due à la disparition du diiode.

Après l'équivalence, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions thiosulfate, réactif en excès, les ions iodure et tétrathionate produits, et les ions spectateurs.

#### ***2.1.1.1.2. Titrage des ions fer II par les ions permanganate***

L'équation bilan de la réaction chimique est la suivante :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction qui met en jeu les deux couples rédox :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ( $E_2^0 = 1,51 \text{ V}$ ) et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E_1^0 = 0,77 \text{ V}$ ). Les potentiels standard étant très différents, cette réaction peut être considérée comme totale. Le calcul de la constante d'équilibre conduit au résultat suivant :  $K = 10^{61,7}$ .

La solution titrante est une solution de permanganate de potassium de couleur violette. La solution titrée est une solution de sulfate de fer II, de couleur verte.

Avant l'équivalence, après ajout de permanganate de potassium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont : les ions fer II, réactif en excès, les ions manganèse et fer III produits lors des transformations chimiques et les ions spectateurs.

L'équivalence se caractérise par une coloration rose persistante due aux rares ions permanganate en excès.

Après l'équivalence, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions permanganate, réactif en excès, les ions manganèse et les ions fer III produits, et les ions spectateurs.

#### ***2.1.1.2. Présentation des énoncés***

Pour ces deux titrages d'oxydoréduction avec changement de couleur de la solution, les énoncés sont similaires. Ils sont constitués de deux parties.

Dans la première, la situation de titrage est décrite. Quatre schémas représentent quatre étapes du titrage : l'état initial avant ajout de solution titrante, une seconde étape avant l'équivalence

et après ajout de solution titrante, deux autres étapes après l'équivalence). Des informations sur la couleur du système chimique dans le bécher figurent sur les schémas. L'équation de la réaction est donnée.

La deuxième partie est constituée des questions. Les élèves sont amenés à choisir les espèces chimiques présentes dans le système avant et après l'équivalence en entourant les formules des espèces chimiques dans les listes proposées :

- les réactifs (diode, ions thiosulfate) et les produits (ions iodure, ions tétrathionate) pour le titrage du diode par les ions thiosulfate;
- les réactifs (ions fer II, ions permanganate) et les produits (ions manganèse, ions fer III) pour le titrage des ions fer II par les ions permanganate.

L'énoncé incite les élèves à justifier leur choix.

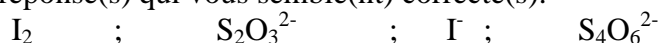
### ***2.1.1.3. Explicitation des catégories de réponses***

Les catégories de réponses pour les deux titrages redox sont identiques.

#### **Question 1 – Espèces chimiques présentes avant l'équivalence**

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'erenmeyer lorsqu'on a ajouté 8 mL de thiosulfate de sodium (étape 1) ?

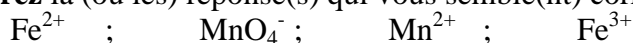
**Entourez** la (ou les) réponse(s) qui vous semble(nt) correcte(s).



**Expliquez** votre (vos) choix :

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'erenmeyer lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 10$  mL de solution de permanganate de potassium (étape 1) ?

**Entourez** la (ou les) réponse(s) qui vous semble(nt) correcte(s).



**Expliquez** votre (vos) choix :

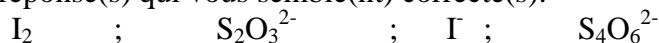
« **Produits et excès de réactif titré** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés le diode, les ions iodures  $I^-$  et les ions tétrathionate  $S_4O_6^{2-}$  d'une part ; les ions manganèse, les ions fer III et les ions fer II d'autre part.

« **Réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés le diode et les ions thiosulfate d'une part ; les ions fer II et les ions permanganate d'autre part.

### **Question 2 – Espèces chimiques présentes après l'équivalence**

On poursuit l'ajout de solution de thiosulfate de sodium jusqu'à un volume de  $V_3=18$  mL (étape 3). Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'erlenmeyer ?

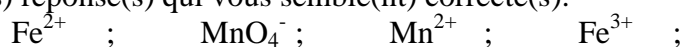
**Entourez** la (ou les) réponse(s) qui vous semble(nt) correcte(s).



**Expliquez** votre (vos) choix :

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'erlenmeyer lorsqu'on a ajouté 23 mL de permanganate de potassium (étape 3) ?

**Entourez** la (ou les) réponse(s) qui vous semble(nt) correcte(s).



**Expliquez** votre (vos) choix :

« **Produits et excès de réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés les ions iodure, les ions tétrathionate et les ions thiosulfate d'une part ; les ions manganèse, les ions fer III et les ions permanganate d'autre part.

« **Produits** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés les ions iodure et les ions tétrathionate d'une part ; les ions fer III et les ions manganèse d'autre part.

#### ***2.1.1.4. Résultats***

Nous suivons le même plan de présentation des résultats pour les deux titrages d'oxydoréduction.

Dans un premier temps, nous abordons notre première question de recherche au sujet de la description du titrage par les élèves.

- Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou bien est ce qu'ils n'envisagent qu'une transformation chimique à l'équivalence ?

Dans une deuxième partie, par l'exploitation des explications, nous déterminons comment les élèves utilisent les informations relatives à la couleur de la solution et en particulier au virage à l'équivalence. Il s'agit de répondre aux questions suivantes :

- Dans le cas d'un titrage avec changement de la couleur de la solution, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-

ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?

#### **2.1.1.4.1. Résultats concernant le titrage du diiode par le thiosulfate**

##### **Composition du système chimique**

Nous présentons les résultats de la question 1 relative à la composition du système chimique avant l'équivalence. Deux types de réponses sont fréquents (Tableau 7a).

<b>Avant l'équivalence</b>	
<b>Catégories de réponses</b>	<b>% (N= 129)</b>
<i>Produits et excès de réactif titré</i>	35
<i>Réactifs</i>	41
<i>Autres</i>	24
	100

**Tableau 7a : Titrage du diiode par le thiosulfate - Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Nous observons qu'un tiers (35%) seulement des élèves mentionne bien la présence des produits de la réaction et celle du diiode, réactif titré en excès. La plupart des explications qui accompagnent ce type de réponse réfèrent aux notions de réactif limitant ou/et de réactif en excès :

- *Le diiode est en excès (solution toujours brune). Des ions iodure et tétrathionate ont été formés. Les ions thiosulfate ont disparu lors de la transformation chimique.*

Nous avons regroupé de telles explications dans la catégorie intitulée « réactif titrant limitant » (Tableau 7b).

Avant l'équivalence	
Explications	% (N=129)
<i>Réactif titrant limitant</i>	35
<i>Pas de transformation avant l'équivalence (mélange)</i>	34
<i>Autres</i>	31
	100

**Tableau 7b : Titrage du diiode par le thiosulfate –Avant l'équivalence - Répartition des explications**

L'autre type de réponses, plus fréquemment relevé (41%), correspond aux deux réactifs. Certaines explications qui accompagnent ces réponses explicitent qu'il n'y a pas de transformation chimique avant l'équivalence :

- *La coloration est toujours brune, il ne s'est donc produit aucune réaction.*

D'autres explications suggèrent l'idée d'un mélange sans transformation :

- *L'espèce chimique  $I_2$  est la solution de diiode. Elle est donc déjà présente et l'on ajoute l'autre solution qui contient les ions thiosulfate.*

Nous avons regroupé toutes ces explications dans la catégorie « pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange » (Tableau 7b), elles représentent un tiers des explications données (34%).

Nous nous intéressons maintenant aux réponses et aux justifications après l'équivalence. Comme avant l'équivalence, deux types de réponses apparaissent (Tableau 8a).

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 129)
<i>Produits et excès de réactif titrant</i>	44
<i>Produits</i>	42
<i>Autres</i>	14
	100

**Tableau 8a : Titrage du diiode par le thiosulfate - Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Nous observons (Tableau 8a) que les produits et le thiosulfate en excès sont entourés dans moins de la moitié des réponses (44%). Comme avant l'équivalence, des références aux notions de réactif limitant ou en excès apparaissent dans les justifications, catégorisées sous l'intitulé « excès de réactif titrant » (Tableau 8b)

Après l'équivalence	
Explications	% (N=129)
<i>Excès de réactif titrant</i>	40
<i>La transformation a eu lieu</i>	37
<i>Autres</i>	23
	100

**Tableau 8b : Titrage du diiode par le thiosulfate – Après l'équivalence - Répartition des explications**

Nous notons (Tableau 8a) qu'un grand nombre d'élèves (42%) ne mentionnent que la présence des produits de la transformation et omettent l'excès d'ions thiosulfate. La plupart des élèves justifient ce choix en expliquant que « la transformation a eu lieu ». Ce type d'explication représente plus d'un tiers (37%) des explications données par les élèves :

- *L'équivalence est passée et la réaction d'oxydoréduction s'est produite.*



### ***Prise en compte de la couleur de la solution et du virage dans les explications des élèves***

Nous nous intéressons aux relations entre raisonnements et technique de titrage utilisée. Dans ce cas de titrage avec changement de couleur de la solution, les informations qui peuvent être utilisés par les élèves sont la couleur des solutions et le virage à l'équivalence.

- Dans le cas d'un titrage avec changement de la couleur de la solution, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?

Nous avons déterminé la fréquence des explications qui font référence à la couleur de la solution d'une part, du virage d'autre part.

Avant l'équivalence, une explication sur deux fait référence à la couleur de la solution.

Une proportion importante de réponses correctes (2/3) sont accompagnées d'explications basées sur la couleur de la solution :

- *La solution est toujours colorée donc il reste des ions  $I_2$  ; on a ajouté 8 mL de thiosulfate de sodium donc les ions thiosulfate ont réagi avec certains ions  $I_2$  : donc il y a des ions iodure et tétrathionate.*

Moins de la moitié (45%) des réponses incorrectes sont accompagnées d'explications faisant référence à la couleur.

Le virage à l'équivalence est cité dans une explication sur deux, que les réponses soient correctes ou incorrectes.

Le changement de couleur est cité par environ un élève sur 2 (56%) dans des explications accompagnant des réponses correctes comme dans des explications accompagnant des réponses incorrectes (48%). Considérer le virage de la solution permet donc aux élèves de justifier une réponse correcte ou une réponse incorrecte.

Par exemple, **Voilà** l'explication suivante accompagne une réponse correcte :

- *Il n'y a plus de  $I_2$  car la solution est incolore. Les ions  $S_2O_3^{2-}$  ont réagi avec les ions  $I_2$  ce qui donne des ions  $I^-$  et  $S_4O_6^{2-}$ . Il reste des ions  $S_2O_3^{2-}$  en excès.*

L'élève utilise la couleur du système chimique pour analyser sa composition.

Voici une explication qui accompagne une réponse incorrecte :

- *Car le changement de couleur de la solution montre que la réaction a eu lieu.*

Nous observons que le changement de couleur marque pour cet élève l'évolution soudaine du système chimique.

#### 2.1.1.4.2. Résultats concernant le titrage des ions fer II par les ions permanganate

##### Composition du système chimique

Comme pour le titrage précédent, nous commençons par étudier les différentes descriptions du titrage qui émergent des réponses et des justifications.

Nous notons (Tableau 9a) que, avant l'équivalence, à peine un quart des élèves (26%) entourent bien les ions permanganate, les ions fer III et les ions manganèse dans la liste proposée. Ces réponses sont accompagnées de justifications mentionnant l'existence de réactif en excès ou de réactif limitant :

- Comme la solution reste verte, cela signifie qu'il reste des ions Fer II et que  $MnO_4^-$  est limitant.

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 170)
<i>Produits et excès de réactif titré</i>	26
<i>Réactifs</i>	52
<i>Autres</i>	22
	100

**Tableau 9a : Titrage des ions fer II par les ions permanganate - Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Plus de la moitié des réponses (52%) correspondent à la mention des deux réactifs présents avant l'équivalence, ce qui suppose que les élèves ne prennent pas en compte l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence. Cet aspect est renforcé par le fait que 43 % des explications correspondent à la catégorie « Pas de transformation avant l'équivalence, mélange » (Tableau 9b) :

- Seuls les ions  $Fe^{2+}$  et  $MnO_4^-$  sont présents car il n'y a pas encore eu de réaction.
- Ce sont les réactifs de départ car la réaction n'a pas eu lieu.

Avant l'équivalence	
Explications	% (N= 170)
<i>Réactif titrant limitant</i>	24
<i>Pas de transformation avant l'équivalence (mélange)</i>	43
<i>Autres</i>	33
	100

**Tableau 9b : Titrage des ions fer II par les ions permanganate – Avant l'équivalence - Répartition des explications**

Après l'équivalence (Tableau 10a), un tiers (34%) des réponses correspondent à la catégorie « produits et excès de réactif titrant ». La plupart des élèves justifient cette réponse par les notions de réactif limitant ou de réactif en excès. La catégorie de justification intitulée « excès de réactif titrant » apparaît avec un taux de 29%.

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 170)
<i>Produits et excès de réactif titrant</i>	34
<i>Produits</i>	54
<i>Autres</i>	12
	100

**Tableau 10a : Titrage des ions fer II par les ions permanganate - Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Après l'équivalence	
Explications	% (N= 170)
<i>Excès de réactif titrant</i>	29
<i>La transformation a eu lieu</i>	42
<i>Autres</i>	29
	100

**Tableau 10b : Titrage des ions fer II par les ions permanganate – Après l'équivalence - Répartition des explications**

Dans plus de la moitié des réponses (54%), les ions permanganate ne sont pas entourés. Et 42% des explications font référence à une transformation chimique à l'équivalence :

- *A l'étape 3, la réaction chimique a eu lieu, les espèces chimiques présentes dans l'erenmeyer sont donc les produits de la réaction.*
- *Il est indiqué que lorsqu'on a ajouté  $V_3=23\text{mL}$ , la solution est devenue violette, il y a donc eu une réaction et  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont présents sur l'équation de la réaction chimique une fois que les ions ont réagi.*

#### ***Prise en compte de la couleur de la solution et du virage dans les explications des élèves***

Nous nous intéressons maintenant à la manière dont les élèves utilisent les informations relatives à la couleur et au virage à l'équivalence. Ceci afin d'obtenir de premières indications sur la dépendance des raisonnements avec la technique de suivi utilisée.

Une référence à la couleur vert pâle dans le bécher avant l'équivalence est faite dans un tiers des explications, que les réponses soient correctes ou incorrectes.

Soit les élèves utilisent les informations relatives à la couleur de la solution pour justifier de l'excès d'ions fer II avant l'équivalence :

- *La coloration montre que le fer II n'a pas totalement réagi : il en reste donc. Toutefois la réaction a déjà commencé, il y a donc aussi des ions manganèse et des ions fer III.*

Soit l'absence de changement de couleur par rapport au début de l'expérience leur permet de justifier qu'une réaction n'a pas encore eu lieu :

- *Les espèces présentes sont les réactifs car la réaction n'a pas eu lieu (la solution reste vert pâle).*

Quant au virage, il est assez souvent cité dans les explications données par les élèves après l'équivalence. Sur l'ensemble des réponses données (correctes et incorrectes), la fréquence des justifications faisant référence au virage de la solution est de 41 %. Le virage est un phénomène perceptible que les élèves citent aussi bien pour justifier une réponse correcte :

- *La totalité des ions fer II a réagi (couleur violette) et il reste des ions permanganate. ;*

ou une réponse incorrecte :

- *A ce moment là, les solutions ont réagi ensemble puisqu'il y a eu un changement de couleur.*

## 2.1.2. Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique

### 2.1.2.1. Contenu théorique

Dans cette partie nous nous intéressons au dosage avec suivi conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium.

La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium, la solution titrée une solution d'acide chlorhydrique.

L'équation de la réaction acido-basique qui a lieu est la suivante :



La constante  $K$  de cette réaction est  $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ .

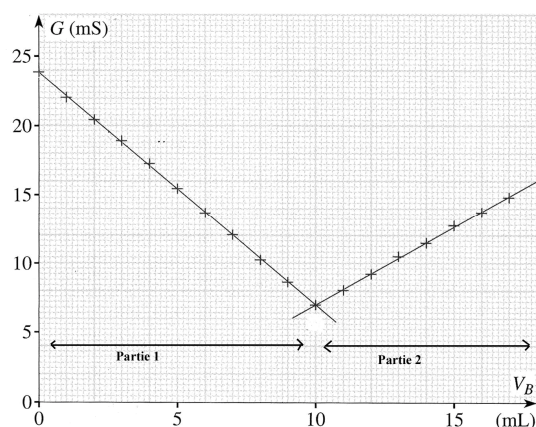
Avant l'équivalence, après ajout de solution d'hydroxyde de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont : les ions oxonium en excès, les ions spectateurs (ions chlorure et ions sodium). Du fait de l'autoprotolyse de l'eau, des ions hydroxyde sont présents mais en quantité négligeable.

A l'équivalence, ont été ajoutés autant d'ions hydroxyde qu'il y avait initialement d'ions oxonium, on peut dire que tous ont réagi. Des ions hydroxyde et oxonium sont présents du fait de l'autoprotolyse de l'eau mais en quantités négligeables :  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Après l'équivalence, sont présents des ions hydroxyde ajoutés en excès et des ions spectateurs (ions chlorure et ions sodium). Du fait de l'autoprotolyse de l'eau, des ions oxonium sont présents mais en quantité négligeable.

Notons qu'en première scientifique, les équilibres chimiques ne sont pas étudiés et toutes les réactions chimiques utilisées en titrage sont considérées comme totales. Les élèves n'ont donc pas à considérer l'autoprotolyse de l'eau dans leur raisonnement.

En classe de première scientifique la technique de suivi de titrage préconisée est le suivi conductimétrique. Dans ce cas, le suivi du titrage est basé sur la conductivité des différents ions présents dans la solution. On mesure, à l'aide d'un conductimètre, la conductance de la solution dans le bécher à chaque ajout de solution titrante. Ce qui permet de tracer la courbe représentative de la conductance en fonction du volume de soude ajoutée (figure 3).



Conductivités molaires des espèces chimiques :

$$\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Na^+} = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{OH^-} = 19,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

**Figure 3 – Représentation graphique de la conductance en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé**

Avant l'équivalence, après ajout de solution d'hydroxyde de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions oxonium en excès, les ions spectateurs (ions chlorure et ions sodium). On considère que les ions hydroxyde, apportés par le réactif titrant ont tous réagi. L'expression de la conductance est la suivante :

$G = k ([H_3O^+] \cdot \lambda_{H_3O^+} + [Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+})$  en mS où  $k$  ( $m^{-1}$ ) est la constante de la cellule conductimétrique, qui dépend des paramètres géométriques de la cellule.

Avant l'équivalence, la disparition des ions oxonium par transformation chimique et l'ajout des ions spectateurs sodium expliquent la diminution de la conductance. La conductivité molaire des ions oxonium est en effet beaucoup plus grande que celle des ions sodium, ce qui explique que la diminution de la conductance est importante.

A l'équivalence, autant d'ions hydroxyde qu'il y avait initialement d'ions oxonium ont été ajoutés, tous ont réagi. La conductance atteint sa valeur minimale :

$G = k ([Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+})$ . C'est ce minimum de la conductance qui permet de caractériser le point d'équivalence.

Après l'équivalence, les ions hydroxyde ajoutés en excès et les ions spectateurs (ions sodium et ions chlorure) sont présents dans le bécher. L'expression de la conductance est alors la suivante :

$G = k ([OH^-] \cdot \lambda_{OH^-} + [Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+})$ . La conductance augmente donc, son augmentation est assez importante du fait de la conductivité des ions hydroxyde.

### 2.1.2.2. Présentation de l'énoncé

L'énoncé présente deux parties.

La première consiste en la description de la situation de titrage. L'équation de réaction est donnée. Le graphique représentant la variation de conductance en fonction du volume de solution titrante figure sur l'énoncé. Les valeurs de conductivité des différents ions mis en jeu sont données.

La deuxième partie est constituée des questions, similaires à celles des titrages par oxydoréduction. Cependant la composition de la liste est différente, seuls les réactifs et les ions spectateurs sont proposés. L'espèce chimique « eau » n'est pas proposée car son double rôle comme produit de la transformation et solvant pourrait être source de confusions. Les réponses concernant les espèces oxonium et hydroxyde suffisent pour savoir si les élèves envisagent une transformation chimique avant l'équivalence, un excès d'ions hydroxyde après l'équivalence. Comme le choix entre deux espèces chimiques seulement nous semblait trop restrictif, nous avons aussi mentionné les ions spectateurs.

### 2.1.2.3. Explicitation des catégories de réponses

#### Question 1- Espèces chimiques présentes avant l'équivalence

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 5 \text{ mL}$  de solution de soude (étape 1) ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :

$H_3O^+$  ;  $Cl^-$  ;  $Na^+$  ;  $OH^-$

**Expliquez** votre(vos) choix :

« **Réactif titré** » : cette catégorie regroupe les réponses où seuls les ions oxonium sont entourés.

Nous ne nous attendons pas à ce que les élèves évoquent les ions hydroxyde en tant qu'espèce minoritaire puisque le programme de première scientifique n'évoque pas ce point. L'eau est définie à ce niveau comme une espèce ampholyte mais la notion d'autoprotolyse de l'eau n'est pas étudiée.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les deux réactifs sont entourés.

### **Question 2- Espèces chimiques présentes après l'équivalence**

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_2 = 12$  mL de solution d'hydroxyde de sodium (partie 2) ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :

$\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{OH}^-$

**Expliquez** votre(vos) choix :

« **Réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où seuls les ions hydroxyde sont entourés.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe des réponses où les deux réactifs sont entourés.

« **Pas d'excès de réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions hydroxyde ne sont pas entourés.

#### ***2.1.2.4. Résultats***

Dans un premier temps, comme pour les titrages avec changement de couleur de la solution, nous nous intéressons à la description du titrage par les élèves. L'étude des réponses et des explications apporte des éléments de réponse à la question suivante :

- Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou est-ce qu'ils n'envisagent qu'une seule transformation chimique à l'équivalence ?

Dans une deuxième partie, par l'exploitation des explications des élèves, nous étudions comment les élèves utilisent les informations particulières à cette technique de titrage par suivi conductimétrique : variation de la conductance, changement de pente à l'équivalence. Ce qui se rapporte aux questions de recherches suivantes :



- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ?

### **Composition du système chimique**

Avant l'équivalence, deux types de réponses sont fréquemment relevés (Tableau 11a).

<b>Avant l'équivalence</b>	
<b>Catégories de réponses</b>	<b>% (N= 169)</b>
<i>Réactif titré</i>	44,5
<i>Deux réactifs</i>	45,5
<i>Autres</i>	9,5
<i>Sans réponse</i>	0,5
	100

**Tableau 11a : Titration acido-basique avec suivi conductimétrique –Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Nous observons (Tableau 11a) que dans un peu moins de la moitié des réponses (44,5%) les ions oxonium sont entourés. Et nous notons (Tableau 11b) qu'un tiers des explications (33%) mentionnent le défaut de réactif titrant ou l'excès de réactif titré :

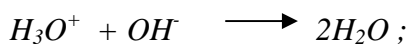
- $H_3O^+$  est en excès donc quand  $H_3O^+$  réagit avec  $OH^-$ , il ne reste que  $H_3O^+$ .

<b>Avant l'équivalence</b>	
<b>Explications</b>	<b>% (N= 169)</b>
<i>Réactif titrant limitant</i>	33
<i>Pas de transformation avant l'équivalence mélange</i>	30,5
<i>Autres</i>	31,5
<i>Sans réponse</i>	5
	100

**Tableau 11b : Titration acido-basique avec suivi conductimétrique –Avant l'équivalence - Répartition des explications**

La catégorie de réponses majoritaire (45,5%) correspond au choix des deux réactifs. La majeure partie des explications accompagnant ce type de réponse évoque plutôt la notion de mélange de ces deux espèces sans notion de transformation chimique entre elles :

- *Lorsqu'on mélange deux solutions dans un bécher, toutes les espèces chimiques de ces solutions sont présentes. De plus, lorsqu'on ajoute 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium, l'équation de réaction chimique n'a pas encore lieu,*



- *Ces espèces  $[H_3O^+ ; OH^-]$  sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_1=5$  mL parce que les espèces présentes dans  $V_1$  se sont rajoutées à celles qui sont présentes dans le bécher.*

Nous avons regroupé de telles explications dans la catégorie « pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange » qui représente près d'un tiers des explications données par les élèves.

Après l'équivalence, nous observons (Tableau 12a) que plus de la moitié des élèves (54%) choisissent la seule présence des ions hydroxyde. Le défaut d'ions oxonium est alors rapporté dans leurs explications comme dans l'exemple suivant :

- *$Cl^-$  et  $Na^+$  sont toujours spectateurs et cette fois-ci  $OH^-$  est en excès et  $H_3O^+$  est limitant.*

De telles explications représentent 44% des justifications données par les élèves (Tableau 12b).

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 169)
<i>Réactif titrant</i>	54
<i>Deux réactifs</i>	24,5
<i>Pas d'excès de réactif titrant</i>	8
<i>Autres</i>	11
<i>Sans réponse</i>	2,5
	100

**Tableau 12a : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique –Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Après l'équivalence	
Explications	% (N= 169)
<i>Excès de réactif titrant</i>	44
<i>La transformation a eu lieu</i>	9,5
<i>Autres</i>	36
<i>Sans réponse</i>	10,5
	100

**Tableau 12b : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications**

Très peu d'élèves (8%) omettent la présence des ions hydroxyde après l'équivalence. En revanche, près d'un quart des élèves (24,5%) entourent les deux réactifs après l'équivalence. Pour la moitié, aucune justification n'est donnée ou bien elle est inexploitable. Pour les autres, se dégagent deux catégories d'explications.

Pour près d'un élève sur cinq, nous relevons une contradiction entre le choix des deux réactifs présents et les explications données où la transformation entre les ions oxonium et hydroxyde est évoquée :

- *Cette fois, tous les ions sont présents car on continue à verser de l'hydroxyde de sodium après l'équivalence  $H_3O^+$  ET  $OH^-$  forment de l'eau.*
- *Après 10 mL de dosage les espèces chimiques  $Na^+$  et  $OH^-$  sont en excès. Et  $H_3O^+$  réagit avec ces espèces. En effet, on les retrouve dans la réaction chimique.*

Pour un quart, l'idée d'une transformation chimique à un moment ou à un autre du titrage est absente :

- *C'est la même explication que dans la partie 1. Le bécher contient au départ une solution d'acide chlorhydrique qui se compose des éléments suivants  $H_3O^+$ ,  $Cl^-$  auquel on ajoute ( $Na^+$ ,  $OH^-$ ) ;*
- *On voit que dans la partie 1 la conductance diminue, donc on prend les espèces chimiques les moins conductives [ $Cl^-$  ;  $Na^+$ ] On voit que dans la seconde partie, la conductance augmente, on prend donc les espèces chimiques les plus conductives [ $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ].*

### ***Prise en compte des variations de la conductance et du changement de pente à l'équivalence***

Afin d'étudier comment les élèves utilisent les informations relatives aux variations de conductance, nous avons comptabilisé les explications dans lesquelles une référence à ces variations est faite. Nous constatons qu'une faible proportion d'élèves (moins de 12%) mentionnent les variations de la conductance dans leurs explications qu'elles soient correctes :

*-  $H_3O^+$  est en excès car  $OH^-$  est en défaut, en effet la courbe est décroissante de 0 à 10mL. A partir de 10mL la courbe est croissante donc  $OH^-$  est en excès et  $H_3O^+$  est en défaut ;*

ou incorrectes :

*- Tous les réactifs sont présents sauf  $H_3O^+$  car il a été consommé. On peut le voir par la conductance qui diminue alors que  $H_3O^+$  a la plus grande conductivité.*

Nous nous sommes intéressés ensuite plus particulièrement aux références au changement de pente à l'équivalence. Pour cela, nous avons comptabilisé les explications accompagnant les réponses à la question 2 dans lesquelles ce changement de pente est évoqué. Il en est ainsi pour les justifications suivantes :

- $H_3O^+$  est le réactif en défaut, il a été consommé entièrement. La réaction a eu lieu et  $OH^-$  est en excès. Ce qui permet l'augmentation de la conductance ;*
- Le volume d'équivalence est dépassé et la conductance augmente,  $H_3O^+$  est limitant et  $OH^-$  se trouve cette fois-ci en excès.*

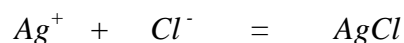
Très peu d'explications (11 sur 169 soit 6,5%) comportent une référence au changement de pente.

### **2.1.3. Titrage des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique**

#### ***2.1.3.1. Contenu théorique***

Lors du titrage des ions chlorure par les ions argent, la solution titrante est une solution de nitrate d'argent, la solution titrée est une solution de chlorure de sodium.

L'équation bilan de la réaction chimique est la suivante :

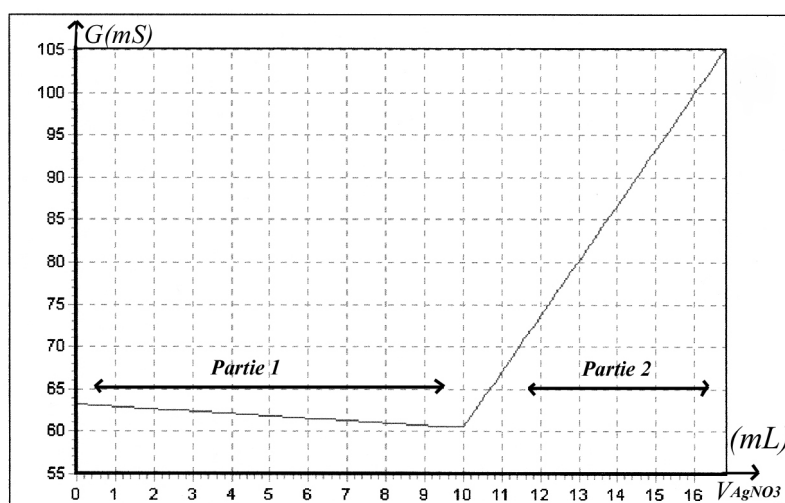


Il s'agit d'une réaction de précipitation. Le produit de solubilité de AgCl est  $pK_s=9,75$ .

La constante d'équilibre de la réaction ci-dessus vaut donc :  $K = \frac{I}{K_s} = 10^{9,75} \approx 10^{10}$ . Cette

réaction de précipitation peut être considérée comme totale.

La conductance de la solution dans le bécher à chaque ajout de solution titrante ajoutée est mesurée à l'aide d'un conductimètre. Ce qui permet de tracer la courbe représentative de la conductance en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté (figure 4).



Conductivités molaires des espèces chimiques :

$$\lambda_{Ag^+} = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Na^+} = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{NO_3^-} = 7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

**Figure 4 – Représentation graphique de la conductance en fonction du volume de solution de nitrate d'argent ajouté**

Avant l'équivalence, après ajout de chlorure de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions chlorure en excès, les ions spectateurs (ions sodium et ions nitrate). On peut considérer que les ions argent, apportés par le réactif titrant ont tous réagi. L'expression de la conductance est la suivante :

$G = k ([Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+} + [NO_3^-] \cdot \lambda_{NO_3^-})$  en mS où  $k(m^{-1})$  est la constante de la cellule conductimétrique.

Avant l'équivalence, la disparition des ions chlorure par transformation chimique et l'ajout des ions nitrate, spectateurs, expliquent la diminution de la conductance. Le fait que la conductivité des ions chlorure est supérieure mais proche de la conductivité des ions nitrate, explique que la diminution de conductance est faible.

A l'équivalence, autant d'ions argent qu'il y avait initialement d'ions chlorure ont été ajoutés, tous ont réagi. La conductance atteint sa valeur minimale :

$$G = k ([Na^+] \cdot \lambda_{Na^+} + [NO_3^-] \cdot \lambda_{NO_3^-}).$$

C'est ce minimum de la conductance qui permet de caractériser le point d'équivalence.

Après l'équivalence, les ions argent ajoutés en excès et les ions spectateurs (ions sodium et ions nitrate) sont présents dans le bécher. L'expression de la conductance est alors la suivante :

$$G = k ([Ag^+] \cdot \lambda_{Ag^+} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+} + [NO_3^-] \cdot \lambda_{NO_3^-})$$

La conductance augmente donc, son augmentation est assez importante du fait des valeurs de conductivité des ions nitrate et argent.

### 2.1.3.2. Présentation de l'énoncé

L'énoncé est constitué de deux parties.

Dans la première, la situation de titrage est décrite. L'équation de réaction est donnée. Le graphique représentant la variation de la conductance en fonction du volume de solution de nitrate d'argent ajouté figure sur l'énoncé. Les valeurs des conductivités des différentes espèces chimiques mises en jeu sont données.

La deuxième partie est constituée des questions. La liste des espèces chimiques proposées comporte les réactifs (ions chlorure, ions argent) et les ions spectateurs (ions nitrate, ions sodium). Nous n'avons pas fait figurer le précipité de chlorure d'argent dans la liste pour avoir un questionnement identique au titrage conductimétrique acido-basique. Ce qui nous permettra de comparer ces deux titrages.

### 2.1.3.3. Explicitation des catégories de réponses

#### **Question 1 – Avant l'équivalence-**

1) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 5 \text{ mL}$  de nitrate d'argent ( $Ag^+; NO_3^-$ ) ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :

$Ag^+$  ;  $Cl^-$  ;  $Na^+$  ;  $NO_3^-$

**Expliquez** votre(vos) choix :

« **Réactif titré** » : cette catégorie regroupe les réponses où seuls les ions chlorure sont entourés.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions chlorure et les ions argent sont entourés.

### **Question 2 – Après l'équivalence**

2) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_2 = 15$  mL de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+ ; \text{NO}_3^-$ ) ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :

$\text{Ag}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{NO}_3^-$

**Expliquez** votre(vos) choix :

« **Réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où seuls les ions argent sont entourés.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions argent et les ions chlorure sont entourés.

« **Pas d'excès de réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions argent ne sont pas entourés.

#### ***2.1.3.4. Résultats***

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la description du titrage par les élèves. L'étude des réponses et des explications apporte des éléments de réponse à la question :

- Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou est-ce qu'ils n'envisagent qu'une seule transformation chimique à l'équivalence ?

Dans une deuxième partie, par l'exploitation des explications des élèves, nous étudions comment les élèves utilisent les informations particulière à cette technique de titrage par suivi conductimétrique : variation de la conductance, changement de pente à l'équivalence. Ce qui se rapporte aux questions de recherches suivantes :

- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Comment les élèves prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ?

### *Composition du système chimique*

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 156)
<i>Réactif titré</i>	54,5
<i>Deux réactifs</i>	38
<i>Autres</i>	7,5
<i>Sans réponse</i>	0
	100

**Tableau 13a :** *Titration des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses*

Avant l'équivalence, nous observons que dans plus de la moitié des réponses (54,5%) seul le réactif titré (les ions chlorure) est entouré. Ce résultat est conforté par le taux de 42% de la catégorie d'explications « réactif titrant limitant » (Tableau 13b). Citons un exemple de justification qui accompagne ce type de réponse :

- *Les ions sodium et nitrate sont spectateurs donc le sodium et nitrate ne disparaissent pas. Le graphique montre que la conductance a baissé donc les ions argent et chlorure ont réagi mais les ions argent sont réactifs limitants.*

Avant l'équivalence	
Explications	% (N= 156)
<i>Réactif titrant limitant</i>	42
<i>Pas de transformation avant l'équivalence mélange</i>	20
<i>Autres</i>	27
<i>Sans justification</i>	11
	100

**Tableau 13b :** *Titration des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des explications*



Plus d'un tiers (38%) des réponses correspondent au choix des deux réactifs présents. Nous observons (Tableau 13b) qu'un nombre non négligeable d'explications (20%) ne fait référence à aucune transformation chimique avant l'équivalence :

- *Lorsqu'on a ajouté  $V_1=5$  mL, la réaction ne s'est pas encore produite, il y a donc toutes les espèces.*

mais plutôt à l'idée d'un mélange de solutions :

- *Il y a déjà du chlorure de sodium dans le bécher, de plus on ajoute du nitrate d'argent. Il y a donc les quatre espèces chimiques après  $V_1=5$  mL.*

Nous présentons maintenant les résultats après l'équivalence.

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 156)
<i>Réactif titrant</i>	66,5
<i>Deux réactifs</i>	20,5
<i>Pas d'excès de réactif titrant</i>	9,5
<i>Autres</i>	3
<i>Sans réponse</i>	1
	100

**Tableau 14a : Titrage des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Environ les deux tiers des réponses (66,5%) sont correctes et correspondent bien au choix des ions argent présents dans le bécher. Moins de 10% des réponses ne prennent pas en compte l'excès d'ions argent. Plus de la moitié des justifications (53%) fait appel aux notions de réactif limitant ou de réactif en excès (Tableau 14b).

Après l'équivalence	
Explications	% (N= 156)
<i>Excès de réactif titrant</i>	53
<i>La transformation a eu lieu</i>	7
<i>Autres</i>	28,5
<i>Sans réponse</i>	11,5
	100

**Tableau 14b** : *Titration des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

Nous notons par ailleurs (Tableau 14a) un nombre non négligeable de réponses (20,5%) qui, même après l'équivalence, correspondent au choix des deux réactifs. Pour plus de la moitié de ces réponses, les justifications sont inexistantes ou inexploitable. Nous relevons une contradiction pour un quart de ces réponses : les ions argent et chlorure sont entourés alors que les élèves évoquent une transformation chimique :

- *On observe que la courbe augmente donc qu'il se forme AgCl.*
- *Le produit est AgCl.*

Pour cinq de ces réponses, les élèves n'évoquent à aucun moment l'existence d'une transformation chimique :

- *Comme à la question 1, car la solution de nitrate d'argent est ajoutée dans le bécher contenant le chlorure de sodium donc ils y sont tous.*

### ***Prise en compte des variations de la conductance et du changement de pente à l'équivalence***

Dans cette partie, nous étudions comment les élèves utilisent les informations particulières à cette technique de titrage par suivi conductimétrique : variation de la conductance, changement de pente à l'équivalence.

En comptabilisant les explications qui font référence aux variations de la conductance en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté, nous constatons que seulement un quart des élèves argumentent leur réponse à l'aide de telles considérations. La fréquence est la même que les réponses soient correctes :

- Ces espèces chimiques  $[Ag^+, NO_3^-]$  sont présentes car on est à  $V_2 = 15 \text{ mL}$  donc l'équivalence est dépassée et il ne reste plus de  $Cl^-$ , sur le graphique, la conductance augmente ;

ou incorrectes :

- Les ions nitrate et sodium sont des ions spectateurs. Les ions argent et chlorure sont présents lorsqu'on ajoute 5 mL car à 5 mL la conductance baisse légèrement mais les ions  $Ag^+$  n'ont pas encore réagi totalement, de même pour les ions  $Cl^-$ .

Nous nous sommes intéressés ensuite aux références au changement de pente à l'équivalence. Pour cela, nous avons comptabilisé les explications accompagnant les réponses à la question 2 dans lesquelles ce changement de pente est évoqué. Citons pour exemples :

- $Ag^+$  [est présent] car le volume équivalent a été dépassé et la conductance augmente brusquement. [réponse et explication correcte à la question 2] ;
- A partir de 10 mL la conductance augmente tout le temps donc il y a eu réaction chimique, mais à 15 mL elle continue encore donc il reste des réactifs. [réponse et explication incorrectes à la question 2].

Peu d'explications (14%) font référence au changement de pente.

Quels que soient leurs raisonnements, les élèves utilisent peu les informations relatives au graphique.

## 2.2. Questionnement « variation de la conductance »

Deux titrages relèvent de ce type de questionnement : un titrage acido-basique et un titrage par précipitation. Pour chaque titrage, nous décrivons l'énoncé proposé aux élèves dans une première partie et dans une deuxième partie, nous exposons les réponses données par les élèves et nous les analysons. L'objectif est ici d'étudier comment les élèves utilisent les informations relatives aux variations de conductance :

- Comment les élèves interprètent-ils la diminution de la conductance avant l'équivalence ?
- Interprètent-ils la diminution de la conductance avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?
- Comment les élèves interprètent-ils l'augmentation de la conductance après l'équivalence ?

## 2.2.1. Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique

### 2.2.1.1. Présentation de l'énoncé

Comme pour le questionnaire « Composition du système chimique », l'énoncé est composé de deux parties.

La première comporte la présentation de la situation de titrage. L'équation de la réaction utilisée est écrite. Le graphique représentant la variation de conductance en fonction du volume de solution titrante figure dans l'énoncé.

En seconde partie, se trouve le questionnaire. Il porte sur les variations de conductance. La première question s'intéresse à la diminution de conductance avant l'équivalence :

*A votre avis, au cours de la partie 1, la diminution de la conductance s'explique par :*

- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'effet de dilution*
- ☐ *Autre réponse : .....*
- ☐ *Je ne sais pas.*

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

La seconde question est similaire, elle porte sur l'augmentation de conductance après l'équivalence :

*A votre avis, au cours de la partie 2, l'augmentation de la conductance s'explique par :*

- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'effet de dilution*
- ☐ *Autre réponse : .....*
- ☐ *Je ne sais pas.*

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

Les élèves peuvent cocher une ou plusieurs propositions. La proposition « autre réponse » permet aux élèves de donner une autre réponse qui leur conviendrait mieux. Comme pour les énoncés précédents, nous avons évité de faire apparaître le terme d'équivalence.

### 2.2.1.2. Résultats

Dans une première partie, nous analysons comment les élèves expliquent la diminution de conductance avant l'équivalence. Est-ce qu'ils l'interprètent par une succession de transformations chimiques ? Mettent-ils en œuvre d'autres raisonnements ?

Dans une seconde partie, nous étudions si les élèves expliquent l'augmentation de conductance par l'excès de solution d'hydroxyde de sodium ou s'ils mettent en œuvre d'autres raisonnements.

#### 2.2.1.2.1. Interprétation de la diminution de conductance avant l'équivalence

Avant l'équivalence		
Catégories de réponses		%( N=163)
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i>		44
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i>	<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	20,5
	<i>Diminution de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	13,5
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>		10,5
<i>Autres</i>		7,5
<i>Sans réponse</i>		4
		100

**Tableau 15a – Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Un peu moins de la moitié des élèves (44%) explique la diminution de la conductance avant l'équivalence par la diminution de la quantité d'ions oxonium. Chez ces élèves, l'existence de transformations chimiques est clairement énoncée :

- *Les ions oxonium réagissent avec les ions hydroxyde, avant l'équivalence les ions oxonium sont de moins en moins nombreux.*

Nous avons regroupé de telles justifications dans la catégorie « Existence de transformations chimiques » (Tableau 15b)

Avant l'équivalence	
Catégories d'explications	%( N=163)
<i>Existence de transformations chimiques avant l'équivalence</i>	59
<i>Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange</i>	5,5
<i>Autres</i>	21,5
<i>Sans réponse</i>	14
	100

**Tableau 15b : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des explications**

Près d'un tiers des élèves expliquent la diminution de la conductance par la diminution de la quantité d'ions oxonium et par l'augmentation de la quantité d'ion hydroxyde (20,5%) ou bien par la diminution de la quantité d'ions hydroxyde (12%). Une analyse des justifications nous montre que pour la moitié de ces élèves, il y a bien cependant prise en compte de transformations chimiques avant l'équivalence :

- *On ajoute du  $\text{OH}^-$  qui réagit avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour donner  $\text{H}_2\text{O}$  donc il y a de plus en plus de  $\text{OH}^-$  et de moins en moins de  $\text{H}_3\text{O}^+$  mais les  $\text{OH}^-$  ne se retrouvent pas dans le bécher car ils réagissent entièrement.*

On constate qu'une transformation entre les ions oxonium et hydroxyde est bien mentionnée. Il semblerait que ces élèves distinguent l'ajout de la solution titrante de la transformation entre les deux réactifs. Nous avons comptabilisé ces explications dans la catégorie « Existence de transformations chimiques avant l'équivalence ».

Globalement, la catégorie d'explications « Existence de transformations chimiques avant l'équivalence » atteint un taux de 59%.

Une minorité d'élèves (10,5%) expliquent la diminution de la conductance par l'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde. Pour la moitié (5,5%), ils le justifient en faisant référence à un mélange :

- *On ajoute du OH (présent dans l'hydroxyde de sodium) goutte à goutte dans un bécher où la quantité d'acide chlorhydrique ne change pas.*

Enfin, nous notons qu'un nombre non négligeable d'élèves (14%) n'a apporté aucune justification.

#### 2.2.1.2.2. *Interprétation de l'augmentation de la conductance après l'équivalence*

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	%( N=163)
<i>Augmentation de la quantité d'ions OH</i>	59,5
<i>Diminution de la quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></i> <i>Augmentation de la quantité d'ions OH</i>	6
<i>Autres</i>	22,5
<i>Sans réponse</i>	12
	100

**Tableau 16a :** *Titration acido-basique avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des réponses*

Plus de la moitié des élèves (59,5%) expliquent l'augmentation de la conductance après l'équivalence par l'augmentation de la quantité des ions hydroxyde. Ils le justifient en mentionnant l'excès d'ions hydroxyde ou le défaut d'ions oxonium. Nous citons par exemple :

- *A partir de 10mL d'hydroxyde de sodium ajouté, il n'y a plus d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.*
- *Car à la fin de la partie I, tous les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ont réagi.*

Nous avons regroupé de telles justifications dans la catégorie « Ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> limitants » (Tableau 16b).

Après l'équivalence	
Catégories d'explications	%( N=163)
<i>Ions <math>H_3O^+</math> limitant</i>	52
<i>Autres</i>	28
<i>Sans réponse</i>	20
	100

**Tableau 16b :** *Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

Aucun autre type de réponse ou de justification ne se dégage de façon significative. Un nombre non négligeable de questionnaires sont sans réponse (12%) et beaucoup (20%) sans justification.

## 2.2.2. Titration par précipitation avec suivi conductimétrique

### 2.2.2.1. Présentation de l'énoncé

L'énoncé est composé de deux parties.

La première consiste en la présentation de la situation de titrage. L'équation de la réaction mise en jeu est écrite. Le graphique représentant la variation de conductance en fonction du volume de solution titrante figure sur l'énoncé.

En seconde partie, se trouve le questionnement. Il porte sur les variations de conductance. La première question s'intéresse à la diminution de conductance avant l'équivalence :



A votre avis, au cours de la partie 1, la diminution de la conductance s'explique par :

- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'effet de dilution
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas.

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

La seconde question est similaire, elle porte sur l'augmentation de conductance après l'équivalence :

A votre avis, au cours de la partie 2, l'augmentation de la conductance s'explique par :

- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'effet de dilution
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas.

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

Les élèves peuvent cocher une ou plusieurs propositions. La proposition « autre réponse » permet de ne pas trop fermer les possibilités de réponse. Comme pour les énoncés précédents, nous avons évité de faire apparaître le terme d'équivalence.

#### 2.2.2.2. Résultats

Dans une première partie, nous analysons comment les élèves expliquent la diminution de conductance avant l'équivalence. Est-ce qu'ils l'interprètent par une succession de transformations chimiques ? Mettent-ils en œuvre d'autres raisonnements ?

Dans une seconde partie, nous étudions si les élèves expliquent l'augmentation de conductance par l'excès de solution de nitrate d'argent ou s'ils mettent en œuvre d'autres raisonnements.

**2.2.2.2.1. Interprétation de la diminution de conductance avant l'équivalence**

Avant l'équivalence		
Catégories de réponses		%( N=223)
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>Cl^-</math></i>		39
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>Cl^-</math></i>	<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>	20
	<i>Diminution de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>	8
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>		10
<i>Autres</i>		15
<i>Sans réponse</i>		8
		100

**Tableau 17a : Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Plus d'un tiers des élèves (39%) expliquent la diminution de la conductance avant l'équivalence par la diminution de la quantité des ions chlorure. Ces élèves mentionnent explicitement l'existence de transformations chimiques dans leurs justifications :

- *Lorsqu'on ajoute des ions  $Ag^+$ , ils réagissent avec les ions  $Cl^-$  donc la conductance baisse.*

Nous regroupons ce type de justifications dans la catégorie intitulées « *Existence de transformations chimiques* » (Tableau 17b).

Avant l'équivalence	
Catégories d'explications	%( N=223)
<i>Existence de transformations chimiques avant l'équivalence</i>	48
<i>Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange</i>	11
<i>Autres</i>	16
<i>Sans réponse</i>	25
	100

**Tableau 11b** : *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des explications*

Un peu plus d'un quart des élèves (28%) expliquent la diminution de la conductance par la diminution de la quantité des ions chlorure mais aussi par l'augmentation de la quantité des ions argent (20%) ou bien par la diminution de leur quantité (8%). Il s'avère que la moitié de ces élèves évoquent bien l'existence de transformations chimiques dans leurs justifications. Nous citons par exemple :

- *Ag<sup>+</sup> est le réactif limitant et vu que l'on augmente la quantité Ag<sup>+</sup> la quantité de Cl<sup>-</sup> diminue.*
- *On verse des ions Ag<sup>+</sup>. C'est donc eux qui vont venir « manger » diminuer la quantité d'ions Cl<sup>-</sup> lorsqu'on verse petit à petit.*

Il semblerait que ces élèves distinguent deux étapes : l'ajout de solution titrante et la transformation chimique entre les deux réactifs.

Globalement, presque la moitié des justifications (48%) données par les élèves évoquent le déroulement de transformations chimiques avant l'équivalence.

Une minorité d'élèves (10%) expliquent la diminution de la conductance par l'augmentation de la quantité d'ions argent. Pour la majorité, leurs justifications mentionnent l'idée d'un mélange :

- *Il n'y a pas encore assez de nitrate d'argent pour que la réaction ait lieu.*
- *On remarque sur le schéma que la solution versée sera du nitrate d'argent et donc ce sont les ions Ag<sup>+</sup> qui augmentent.*

Nous avons regroupé de telles justifications dans la catégorie « *Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange* » (Tableau 17b). La fréquence de cette catégorie est peu élevée (11%).

Nous notons aussi qu'un quart (25%) des questionnaires ne comporte pas de justification à la question 1.

#### 2.2.2.2.2. *Explication de l'augmentation de la conductance après l'équivalence*

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	%( N=223)
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>	60
<i>Autres</i>	26,5
<i>Sans réponse</i>	13,5
	100

**Tableau 18a : Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Après l'équivalence, plus de la moitié des élèves explique l'augmentation de la conductance par l'augmentation de la quantité des ions argent. Pour la plupart, ils le justifient à l'aide de la notion de réactif limitant ou en excès :

- *La quantité d'ions  $Ag^+$  (volume) ayant dépassé l'équivalence, ceux-ci se retrouvent en excès.*
- *Tous les ions  $Cl^-$  ayant réagi avec les ions  $Ag^+$  si l'on continue à verser du nitrate d'argent alors (la quantité en ) ions  $Ag^+$  augmente.*

Ces justifications sont comptabilisées dans la catégorie « *Ions  $Cl^-$  limitants* ». Cette catégorie regroupe près de la moitié (46%) des justifications (Tableau 18b).

Après l'équivalence	
Catégories d'explications	%( N=223)
<i>Ions <math>Cl^-</math> limitants</i>	46
<i>Autres</i>	32
<i>Sans réponse</i>	22
	100

**Tableau 18b** : *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

Un nombre non négligeable d'élèves ne donnent pas de réponse (13,5%) à la question 2 et près du quart ne donnent pas de justification (22%).

### 3. Discussion

Dans ce paragraphe, nous discutons les résultats présentés précédemment et nous apportons des éléments de réponses aux questions de recherche formulées au paragraphe 4.2. Une part important de notre étude en première scientifique porte sur la description par les élèves de l'évolution du système chimique au cours du titrage :

- Comment les élèves de première scientifique décrivent-ils le système chimique avant et après l'équivalence ?

Nous nous attachons aussi à étudier certaines variables :

- En quoi les raisonnements des élèves dépendent-ils du type de question ?
- En quoi les raisonnements des élèves dépendent-ils des techniques de titrage ?

Et puis, nous nous interrogeons sur des difficultés de compréhension de la transformation chimique déjà repérées dans des situations autres que celle de titrage :

- Retrouve-t-on dans les explications des élèves des difficultés de compréhension relatives aux notions de réactif limitant, transformation chimique et réaction chimique ?

En synthèse de cette discussion, nous formulons de premières conclusions sur la compréhension des titrages par des élèves de première scientifique.

### 3.1. Comment les élèves décrivent-ils le système chimique avant et après l'équivalence ?

Pour les questions sur la composition du système chimique avant et après l'équivalence, moins d'un tiers des élèves décrivent convenablement ce qui se passe au cours des différents titrages étudiés en classe : titrage des ions fer II (21%), titrage du diiode (32%), titrage de l'acide chlorhydrique (24%). Des résultats un peu meilleurs sont obtenus pour le titrage des ions chlorure (41%) non mentionné dans les programmes mais notre étude ne nous permet pas pour l'instant d'expliquer ces meilleures performances. Ces premiers chiffres illustrent la difficulté des élèves à décrire le déroulement d'un titrage. Nous allons maintenant détailler les raisonnements mis en évidence avant l'équivalence puis après l'équivalence.

#### *Avant l'équivalence*

De seulement un quart (titrage des ions fer II) à la moitié des élèves (titrage conductimétrique des ions chlorure) choisissent correctement les espèces présentes avant l'équivalence. Dans la plupart des cas, les élèves justifient leur choix en utilisant la notion de réactif titrant limitant ou de réactif titré en excès. Ces résultats relativement faibles peuvent surprendre puisque ces élèves ont suivi un enseignement détaillé du titrage à l'aide de tableaux d'avancement lors de différentes transformations chimiques avant l'équivalence comme nous l'avons exposé au chapitre 1 (paragraphe 4.1.).

Nous nous intéressons maintenant aux autres raisonnements mis en œuvre par les élèves. Nous avons constaté que le type de réponse où sont entourés les deux réactifs est fréquent. Cette réponse est même majoritaire (de 41% à 52%) pour les titrages par oxydoréduction et le titrage acido-basique avec suivi conductimétrique et elle représente un tiers des réponses pour le titrage par précipitation avec suivi conductimétrique. L'analyse des justifications nous a montré que la plupart des élèves expliquent cette réponse en considérant un mélange de solutions, les élèves ne considèreraient pas l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence. Excepté pour le titrage des ions chlorure (20%), un tiers au moins des explications sont du type mélange. En considérant les taux de réponses « deux réactifs » et d'explications de type « mélange », nous pouvons considérer qu'au moins un tiers des élèves de première scientifique ne prennent pas en compte l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence.

Dans le cas du questionnaire « variation », c'est par l'analyse des explications données par les élèves que nous obtenons des informations sur leur compréhension du déroulement du titrage. Nous notons que l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence est évoquée dans au moins la moitié des explications alors que moins de 11% des explications sont du type mélange. Cependant, nous notons qu'un nombre non négligeable de questionnaires ne comportent aucune justification (près d'un quart pour le titrage des ions chlorures et de 14% avant l'équivalence pour le titrage de l'acide). La réponse à la question posée est déjà une explication, la justifier nécessite un approfondissement du raisonnement. Il se pourrait que les élèves éprouvent des difficultés à le faire.

### *Après l'équivalence*

Nous rappelons que pour les énoncés « Composition du système chimique », la liste des espèces proposées dans l'énoncé de la question est différente selon les titrages. Pour le titrage par oxydoréduction, les produits de la transformation chimique font partie de la liste alors qu'ils n'en font pas partie pour les titrages avec suivi conductimétrique. Cette différence que nous avons justifiée aux paragraphes 2.1.2.2. et 2.1.3.2. a une incidence sur les réponses obtenues après l'équivalence.

Commençons par le titrage par oxydoréduction. Moins de la moitié (34% pour le titrage des ions fer II et 44% pour le titrage du diiode) entoure les produits et le réactif titrant qui se trouve alors en excès. Les élèves justifient bien ce choix par le défaut de l'espèce titrée et l'excès d'espèce titrante depuis l'équivalence. Plus de la moitié des élèves dans le cas du titrage des ions fer II (54%) et près de la moitié (42%) dans le cas du titrage du diiode n'entourent que les produits et omettent l'excès de réactif titrant. Pour la plupart de ces réponses, les justifications données sont du type « la transformation a eu lieu ». Notons que l'usage du déterminant « la » suggère que pour ces élèves une transformation chimique ne se produit qu'une fois (à l'équivalence). Précisons aussi que quelques rares élèves (moins de 5) utilisent le terme de transformation, les autres utilisent majoritairement le terme de réaction. Nous discuterons ce point plus loin.

Dans le cas des titrages conductimétriques, plus de la moitié des élèves (54% pour le titrage de l'acide, 66,5% pour le titrage des ions chlorure) prennent bien en compte l'excès de réactif titrant. Par contre, nous notons une catégorie de réponses dont la fréquence (de l'ordre de 20%) est non négligeable, il s'agit de réponses où les élèves entourent les deux réactifs, considérés donc comme présents même après l'équivalence. Nous avons montré lors de la

présentation des résultats que les justifications accompagnant ces réponses sont très variées et pour la plupart difficilement exploitables. Enfin nous notons que les justifications du type « *la transformation a eu lieu* » sont rares, leur fréquence est inférieure à 10%.

Dans le cas du questionnement « variation », près de 3 élèves sur 5 prennent en compte l'ajout en excès de l'espèce titrante pour expliquer l'augmentation de la conductance. Comme avant l'équivalence, un nombre non négligeable de questionnaires ne comporte aucune justification (près d'un quart pour le titrage des ions chlorures et 20% pour le titrage de l'acide).

### **3.2. En quoi les représentations dépendent-elles du questionnement ?**

En conclusion, dans le cas du questionnement « Composition du système chimique », nous observons les difficultés des élèves à décrire et expliquer ce qui se passe au cours du titrage et nous confirmons l'existence d'une description du titrage par les élèves en terme de mélange avant l'équivalence comme cela a été rapporté dans un certain nombre d'études (Nakhleh et Krajcik, 1993 ; Naija, 2004 ; Sheppard, 2006). Notre étude permet de quantifier une telle description, elle est utilisée par au moins un tiers des élèves qui ont étudié de façon détaillée le titrage en classe. Les auteurs cités précédemment indiquent que les élèves pensent alors que les réactifs titré et titrant ne réagissent qu'à l'équivalence. Dans notre étude, dans le cas des titrages par oxydoréduction, nous observons l'idée que l'équivalence est le seul moment où se produit une transformation chimique. Les résultats obtenus aux titrages conductimétriques ne nous permettent pas de l'affirmer puisque nous relevons peu d'explications (moins de 10%) du type « *la transformation a eu lieu* » et davantage de justifications en termes de réactif en excès pour ces titrages.

Au contraire, avec le questionnement « Variation », la conception de type « pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange » se manifeste très peu. Après l'équivalence, davantage d'élèves prennent en compte l'excès de réactif titrant.

Les représentations dépendent donc bien du type de questionnement même si les résultats du questionnement « Variation » sont à relativiser du fait de l'existence d'un nombre non négligeable de questionnaires sans justification. L'absence de formulation propre à l'élève via une justification ne nous permet pas en effet d'inférer sa représentation du titrage.



### **3.3. En quoi les raisonnements des élèves dépendent-ils du type de suivi du titrage ?**

Les recherches antérieures ne portaient que sur des titrages acido-basiques. Nous montrons que cette idée de mélange apparaît aussi dans des titrages par oxydoréduction ou par précipitation et avec des techniques de suivi différentes.

A propos de l'effet des différentes techniques de titrages sur les raisonnements des élèves, nous revenons sur une partie de l'étude de Naija (2004). A l'aide d'un questionnaire similaire, elle compare la compréhension d'un titrage acido-basique avec suivi pHmétrique par des étudiants tunisiens et la compréhension d'un titrage acido-basique avec suivi conductimétrique par des élèves français de première scientifique. Du fait de meilleurs résultats obtenus par les élèves de première, Naija émet l'hypothèse que le titrage avec suivi conductimétrique favoriserait une meilleure compréhension des élèves du fait de la diminution de la conductance jusqu'à un minimum à l'équivalence, contrairement au suivi pHmétrique où l'augmentation du pH faible avant l'équivalence s'accroît brusquement à l'équivalence. Selon elle, les élèves font correspondre cet événement avec la transformation des espèces chimiques. Les auteurs du programme actuel émettent une idée du même ordre lorsqu'ils argumentent l'introduction du titrage avec suivi conductimétrique dans l'enseignement de première scientifique (Davous et al., 2000). Selon eux, la variation linéaire de la conductance avant l'équivalence de solution titrante permet de bien faire comprendre l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence. Notre étude ne corrobore pas ces hypothèses. D'une part, nous constatons dans le cas du titrage acido-basique avec suivi conductimétrique l'existence de raisonnements de type mélange avant l'équivalence dont la fréquence (30,5%) est très proche de celle du titrage du diiode avec changement de couleur de la solution (34%). D'autre part, la fréquence de tels raisonnements dans le cas du titrage des ions chlorure avec suivi conductimétrique est plus faible (20%) que pour le titrage acido-basique (30,5%) alors même que la variation de conductance avant l'équivalence est moins significative dans le cas du titrage des ions chlorures (cf les courbes aux paragraphes 2.2.2.1. et 2.1.3.1. de ce chapitre).

La question est alors de savoir comment les élèves utilisent les caractéristiques des différents titrages (changement de couleur de la solution, variation de la conductance) dans leurs raisonnements. En ce qui concerne les titrages avec changement de couleur de la solution, nous avons constaté que les élèves font fréquemment référence à la couleur de la solution avant l'équivalence (1 sur 2 pour le titrage du diiode, 1 sur 3 pour le titrage des ions fer III) et

au virage à l'équivalence (1 sur 2 pour le titrage du diiode, 2 sur 5 pour le titrage des ions fer III). Mais de telles considérations accompagnent aussi bien des réponses correctes que des réponses incorrectes. En ce qui concerne les titrages avec suivi conductimétrique, nous avons vu que peu d'élèves réfèrent au graphique de variation de la conductance dans leurs explications (moins de 12% pour le titrage de l'acide, 25% pour celui des ions chlorure) et une référence au changement de pente apparaît dans moins de 14% des explications. Comme pour les titrages avec changement de couleur de la solution, de telles références accompagnent aussi bien des réponses correctes qu'incorrectes. L'ensemble de ces résultats tendrait à montrer que la technique utilisée n'a pas un effet significatif sur les raisonnements des élèves.

Nous notons que, pour les titrages avec suivi conductimétrique, les élèves n'utilisent pas spontanément les informations relatives aux variations de conductance. Par les énoncés qui ciblent la diminution de la conductance avant l'équivalence puis l'augmentation après l'équivalence (questionnement « Variation »), nous étudions comment les élèves interprètent ces variations lors des titrages acido-basique et par précipitation. Ce qui nous permet d'apporter des éléments de réponses à la question de recherche :

- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, comment les élèves interprètent-ils la diminution de conductance avant l'équivalence, l'augmentation après l'équivalence ?

Les résultats obtenus avant l'équivalence montrent qu'un grand nombre d'élèves sont capables d'interpréter la diminution de la conductance par une diminution de la quantité d'ions oxonium ou d'ions chlorure : plus de la moitié pour les deux titrages. Nous avons noté lors de la présentation de ces résultats que parmi ceux-ci, un quart coche aussi la diminution de la quantité d'espèce chimique titrante ou son augmentation. L'étude de leurs explications nous laisse supposer que ces élèves dissocieraient l'ajout de l'espèce titrante et le moment où elle réagit avec l'espèce titrée mais leur raisonnement est par ailleurs correct.

Après l'équivalence, ce sont près de 60% des élèves qui expliquent l'augmentation de la conductance par l'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde ou d'ions argent.

Les résultats obtenus à ce questionnement confirmeraient l'hypothèse des rédacteurs du programme qui supposent que les courbes de conductance sont aisément interprétables par les élèves.

### 3.4. Retrouve-t-on dans les explications des élèves des difficultés de compréhension relatives aux notions de réactif limitant, de transformation et réaction chimiques ?

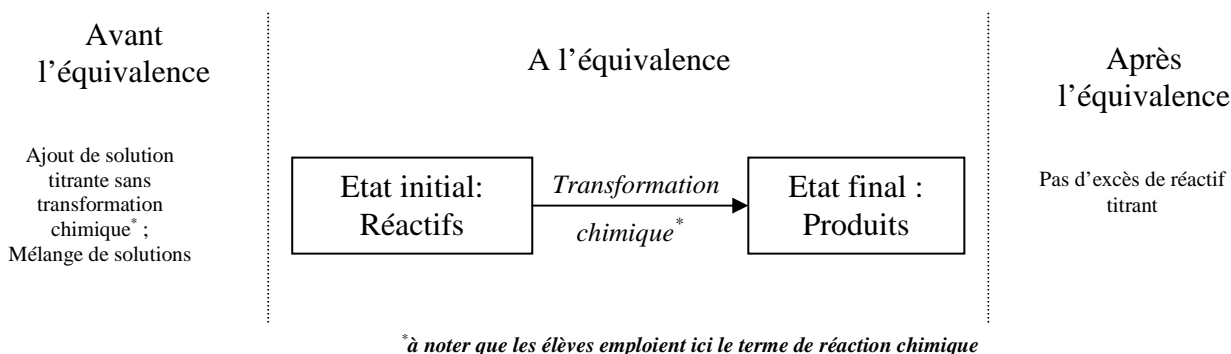
Nous avons relevé la difficulté des élèves à décrire convenablement le déroulement d'un titrage. Nous avons montré que la technique de titrage ne semble pas avoir d'effet significatif sur les raisonnements des élèves. Il nous semble alors intéressant d'étudier de quelle manière les difficultés de compréhension de la transformation chimique et de la réaction chimique se manifestent dans les raisonnements des élèves.

Une première remarque concerne le vocabulaire utilisé par les élèves. Alors même que les questions posées dans notre étude concernent la composition du système chimique, ce qui correspond à un niveau empirique : celui de la transformation chimique, nous notons que la majorité des élèves utilisent le terme de réaction chimique :

- *Ce sont les produits à la fin de la réaction.*
- *La réaction est terminée puisque la teinte prise est violette.*

Une telle confusion dans les termes s'observe de la même manière chez des élèves qui décrivent correctement l'évolution du système chimique.

Nous allons voir qu'il ne s'agit pas d'une simple question de vocabulaire. Nous considérons ici les résultats obtenus pour les titrages par oxydoréduction avec changement de couleur de la solution. Nous nous intéressons plus particulièrement aux élèves qui entourent les deux réactifs seuls avant l'équivalence puis les deux produits seuls après l'équivalence. Ce double choix est fait par un tiers des élèves (34%) pour le titrage du diiode et par un peu plus de deux élèves sur cinq (44%) pour le titrage des ions fer II. Ces élèves argumentent leurs choix en spécifiant que « la transformation chimique a lieu à l'équivalence ». La représentation du titrage par ces élèves peut alors se schématiser de la manière suivante (figure 5) :



**Figure 5 - Une représentation du titrage**

Dans cette représentation, une seule transformation chimique a lieu à l'équivalence (partie centrale de la figure 3). Nous observons que la description de la transformation chimique avec les réactifs à gauche (dans l'état initial) et les produits à droite (dans l'état final) est très proche de l'équation bilan, écriture symbolique de la réaction chimique. Ce qui nous laisse supposer que la distinction entre transformation chimique et réaction chimique ne serait pas évidente pour les élèves lorsqu'ils expliquent ce qui se passe à l'équivalence. Des explications d'élèves illustrent très bien cette confusion entre transformation et réaction chimique :

- [...] on se trouve du côté des réactifs de l'équation, [...] on a subi le changement de couleur, on a maintenant les produits.
- [...] de plus si la solution reste vert pâle c'est qu'il n'y a pas encore eu de réaction donc ce sont  $Fe^{2+}$  et  $MnO_4^{2-}$  présents d'après l'équation. Il est indiqué que lorsqu'on a ajouté  $V_3=23\text{mL}$  la solution devient violette, il y a donc eu réaction et  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont présents sur l'équation de la réaction chimique une fois que les ions ont réagi..

Nous avons comptabilisé les justifications similaires à celles rapportées ci-avant pour les quatre titrages. Nous notons que de telles explications sont données pour justifier des réponses incorrectes dans des proportions non négligeables pour chacun des titrages : titrage du diiode (25%) ; titrage des ions fer II (26%) ; titrage de l'acide (12,5%) ; titrage des ions chlorure (20,5%). Si nous considérons seulement les explications du type « pas de transformation chimique, mélange », le taux d'explications qui comportent une confusion entre transformation et réaction chimique est d'au moins un tiers pour les titrages par oxydoréduction et de près d'un quart pour les titrages avec suivi conductimétrique. Il semblerait donc que cette difficulté à distinguer transformation et réaction chimique relevée lors de l'étude sur les réactifs limitants se manifeste aussi dans le cas des titrages. Cette difficulté qui remonte au début de l'apprentissage de la transformation chimique en seconde pourrait bien être un obstacle à la compréhension de ce qui se passe au cours d'un titrage. N'ayant pas assimilé la différence entre transformation chimique et son modèle de la réaction chimique, les élèves éprouvent des difficultés à comprendre que jusqu'à l'équivalence se produit une succession de transformations chimiques.

Nous retrouvons pour le questionnaire « Variation » le problème que nous avons évoqué pour le questionnaire « Composition du système chimique » : les élèves utilisent majoritairement le terme de réaction chimique au lieu de transformation chimique dans leurs justifications.

Nous relevons avec ce questionnaire une autre difficulté relative à la compréhension de la transformation chimique mise en jeu dans le titrage. Une faible proportion d'élèves (autour

de 15%) ont tendance à dissocier dans ses explications l'ajout de la solution titrante et sa transformation avec l'espèce titrée. On peut se demander s'ils considèrent bien comme rapides les transformations chimiques qui se produisent au cours du titrage. Il s'agit pourtant d'une des conditions à la bonne réalisation d'un titrage ; l'autre condition étant la nécessité que les transformations chimiques soient quasi-totales.

### 3.5. Premières conclusions et perspectives

Notre étude montre les difficultés des élèves à expliquer ce qui se passe au cours d'un titrage. Elle nous a permis de repérer principalement un type de représentation du titrage dans laquelle se manifeste la conception de « mélange » et où une transformation chimique se produit à l'équivalence. Nous observons une confusion entre transformation et réaction chimique qui ne se manifeste pas seulement dans le cas du titrage et qui semble faire obstacle à la compréhension du titrage. Nous résumons ces différents points ici en spécifiant les limites de nos résultats et les points à approfondir lors de l'étude en classe de terminale scientifique.

Nous avons repéré une conception chez au moins un tiers des élèves où le titrage avant l'équivalence est décrit comme un mélange de solutions et non une succession de transformations chimiques. Pour les titrages avec changement de couleur de la solution, nous avons observé qu'au moins un tiers des élèves énoncent explicitement qu'une unique transformation chimique a lieu à l'équivalence. Soulignons que la conception de mélange avant l'équivalence ne semble pas dépendre de la technique de titrage utilisée puisqu'elle apparaît de façon significative pour les quatre titrages étudiés. Cependant, cette question est à approfondir car dans les énoncés proposés en première, non seulement la technique de suivi varie mais aussi le type de réaction chimique utilisée et la forme de la question, en particulier la liste des espèces chimiques proposées. Le panel des titrages en terminale scientifique avec notamment pour les titrages acido-basiques, la possibilité d'utiliser trois techniques différentes de suivis nous permettra d'évaluer plus finement la dépendance des raisonnements avec la technique utilisée.

Les réactions chimiques utilisées pour réaliser un titrage répondent à deux conditions: les transformations chimiques sont totales (ou considérées comme totales) et rapides. Or nous pointons dans notre étude des difficultés chez les élèves par rapport à ces deux conditions. Pour la première, nous retrouvons lors de la description des titrages une difficulté déjà mise en évidence lors de l'étude de réactions totales en seconde : il s'agit de la confusion entre le

niveau empirique de la transformation chimique et son modèle théorique : la réaction chimique. Cette confusion pourrait expliquer que les élèves considèrent l'existence d'une seule transformation chimique à l'équivalence, ils parlent en effet de « la réaction de titrage ». Cette expression, couramment utilisée dans la littérature pour présenter les titrages, est sans doute mal interprétée par les élèves.

En ce qui concerne la seconde condition, nous observons dans le cas des questionnaires de type « Variation » que le fait que les transformations chimiques soient rapides n'est pas acquis par un certain nombre d'élèves (autour de 15%). Il est vrai que jusqu'en première scientifique les élèves n'ont pas étudié la cinétique d'une réaction. Ce qui pourrait expliquer des raisonnements approximatifs d'élèves qui ont tendance dans leurs explications à dissocier l'ajout de solution titrante et sa transformation avec l'espèce titrée. Nous verrons si ce dernier point persiste en terminale où la cinétique chimique est abordée.

Dans le cas des titrages avec suivi conductimétrique, nous avons observé en réponse au questionnement « Composition du système chimique » que les élèves utilisent très peu les informations relatives aux variations de la conductance, ils n'y font que très rarement référence dans leurs explications. Et pourtant, si le questionnement est ciblé sur les variations de la conductance (questionnement « Variation »), nous notons une bonne compréhension des variations de la conductance et une moindre fréquence des manifestations de la conception de type mélange avant l'équivalence. Une difficulté réside donc dans le fait que les élèves n'utilisent pas spontanément les informations relatives aux graphiques. Nous ne pouvons pas conclure à ce stade sur l'hypothèse des auteurs du programme (Davous et al., 2000) ou de Naija (2004) relative à une interprétation plus aisée des courbes de conductance par rapport aux courbes de pH. L'étude de l'interprétation par les élèves de courbes de pH est nécessaire. Nous le ferons en terminale scientifique en proposant les énoncés de titrages avec suivi conductimétrique et un énoncé similaire pour le titrage acido-basique avec suivi pHmétrique.

## Chapitre 5

### - Compréhension des titrages en classe de terminale scientifique – Etude des effets de quelques variables

En préambule, nous rappelons la problématique de cette étude menée auprès d'élèves de terminale. Il s'agit pour nous d'utiliser la variété des titrages étudiés à ce niveau pour analyser les effets de différentes variables (technique de suivi, questionnement, type de graphique) sur les représentations que s'en font les élèves.

Cette analyse s'appuie sur les résultats obtenus lors de l'étude en première (chapitre 4). Nous les rappelons maintenant.

Nous avons relevé l'existence de la conception « mélange de solutions » avant l'équivalence dans au moins un tiers des réponses aux questionnaires pour chacun des titrages étudiés : titrage par oxydoréduction avec changement de couleur de la solution, titrage acido-basique avec suivi conductimétrique, titrage par précipitation avec suivi conductimétrique.

Après l'équivalence, les résultats dépendent du titrage. Dans le cas du titrage par oxydoréduction avec changement de couleur de la solution, pour au moins 40% des élèves, une seule transformation chimique a lieu, à l'équivalence.

Dans le cas des titrages avec suivi conductimétrique (réaction acido-basique ou réaction de précipitation), la réponse « deux réactifs » apparaît dans des proportions non négligeables après l'équivalence mais l'étude des explications ne nous a pas permis d'en déterminer l'origine. Nous avons montré que les informations spécifiques fournies par chaque technique de suivi (couleur de la solution et virage à l'équivalence, variation de conductance et changement de pente) sont peu utilisées dans le cas de titrages conductimétriques et souvent utilisées dans le cas du titrage avec changement de couleur de la solution pour des raisonnements corrects aussi bien qu'incorrects.

Enfin, le questionnement plus ciblé sur les variations de la conductance montre que les élèves interprètent plutôt bien les variations de la conductance en terme de transformations chimiques.

En terminale, nous nous interrogeons sur la persistance de la conception « mélange » avant l'équivalence et des représentations relevées en première. Nous pouvons aussi supposer l'émergence d'autres représentations non détectées en première. C'est pourquoi une première

partie de l'étude en terminale reprend les questions de recherche déjà traitées en première sur la description du système chimique :

- **Comment des élèves de terminale scientifique décrivent-ils l'évolution du système chimique avant et après l'équivalence ?**

Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques successives ont lieu avant l'équivalence ou est-ce que les élèves n'envisagent qu'une transformation chimique à l'équivalence ?

Puis, en tirant partie de la variété des titrages utilisés dans l'enseignement de terminale, nous approfondissons les questions relatives aux effets de certaines variables : technique de suivi, questionnement, type de graphique.

- **En quoi les représentations dépendent-elles de la technique de suivi du titrage ?**

Dans le cas d'un titrage avec changement de la couleur de la solution ou avec indicateur coloré, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?

Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Comment les élèves prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ?

Dans le cas d'un titrage avec suivi pHmétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation du pH ? Comment les élèves prennent-ils en compte le saut de pH à l'équivalence ?

- **Quels sont les effets de différents questionnements sur les représentations ?**

Quelles informations les élèves retirent-ils des graphiques et quelle interprétation en font-ils ?

Dans le cas du titrage avec suivi conductimétrique, interprètent-ils la diminution de conductance avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

Dans le cas du titrage avec suivi pHmétrique, interprètent-ils l'augmentation de pH avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

En particulier, l'étude du titrage acido-basique selon les trois techniques de suivi (avec indicateur coloré, conductimétrique et pHmétrique) nous permet d'étudier la variable « technique de suivi » et d'étudier par exemple si, comme le suggèrent les auteurs du programme, le suivi conductimétrique améliore la compréhension des élèves.



**- Est-ce qu'utiliser telle ou telle technique de suivi se révèle pertinent pour une meilleure compréhension du titrage ?**

Ce chapitre comporte un paragraphe sur la méthodologie de l'étude. Ensuite, les résultats sont présentés et analysés. Une troisième partie consiste en une discussion des résultats au cours de laquelle nous apportons des éléments de réponses aux questions de recherche formulées ci-avant. En dernière partie de ce chapitre, nous formulons un certain nombre de conclusions sur la compréhension des titrages. Et nous présentons, en lien avec les résultats de l'étude des effets de certaines variables, des pistes pour améliorer l'enseignement des titrages.

## **1. Méthodologie**

Nous avons mené notre étude à l'aide de questionnaires écrits. Dans ce paragraphe, nous présentons les deux types de questionnement que nous avons utilisés pour l'ensemble des titrages étudiés. Ensuite, nous présentons les populations étudiées et les conditions de passation des questionnaires. Nous détaillons enfin comment nous avons procédé pour analyser les données recueillies.

### **1.1. Présentation générale des questionnaires**

Nous réutilisons les titrages étudiés en première scientifique :

- titrage avec changement de couleur de la solution des ions fer II par les ions permanganate (réaction d'oxydoréduction) ;
- titrage avec suivi conductimétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium (réaction acido-basique) ;
- titrage avec suivi conductimétrique des ions chlorure par les ions argent (réaction de précipitation).

A ceux-ci nous ajoutons les titrages étudiés en terminale scientifique :

- titrage avec indicateur coloré de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium (réaction acido-basique) ;
- titrage avec suivi pHmétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium (réaction acido-basique).

Pour chaque situation, une première partie de l'énoncé consiste en la description du titrage puis dans une seconde partie figurent les questions. Nous ne détaillons pas les spécificités de chaque situation dans ce paragraphe, nous le ferons lors de la présentation des résultats au cas par cas. Deux types de questionnement sont envisagés, nous les décrivons maintenant.

#### **1.1.1. Questionnement « Composition du système chimique »**

Ce questionnement est proposé pour tous les titrages énumérés ci-dessus. Il s'agit de questions à choix multiple avec justification des choix. Une première question fermée amène l'élève à indiquer les espèces chimiques présentes avant l'équivalence. Puis la même question est posée pour une étape du titrage au-delà de l'équivalence. Pour chacune de ses réponses, l'élève est incité à expliquer ses choix.

Nous avons veillé à ne pas faire apparaître le terme d'équivalence dans le document pour ne pas focaliser l'attention des élèves sur ce terme.

#### **1.1.2. Questionnement « Variation »**

Ce questionnement est proposé pour les titrages avec suivi conductimétrique et suivi pHmétrique. Le graphique de variation de la conductance ou de pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée figure sur l'énoncé. Le questionnement porte sur les variations de conductance ou de pH avant et après l'équivalence. Il s'agit de questions à choix multiple avec justification des choix. Une première question fermée conduit l'élève à expliquer la diminution de la conductance ou l'augmentation du pH avant l'équivalence. Pour répondre, l'élève coche la ou les réponse(s) de son choix dans une liste. Une proposition « autre réponse » permet de ne pas fermer les possibilités de réponses. Une deuxième question similaire porte sur l'augmentation de la conductance ou l'augmentation du pH après l'équivalence.

## **1.2.Présentation des échantillons**

La population regroupe 423 élèves de 21 classes de terminales scientifiques issues de 19 établissements différents. Ces établissements se trouvent pour la plupart dans l'académie de Grenoble, trois dans celle de Créteil et un dans celle de Clermont-Ferrand. Sont représentés des établissements de banlieue, de grandes villes et de petites villes. On peut considérer cette population comme représentative d'une population moyenne de terminale scientifique. Chaque élève est questionné sur 2 des 6 situations proposées. Les différents énoncés ont été répartis sur l'ensemble des classes afin d'avoir des effectifs suffisants pour chacun.

Nous avons fait passer les questionnaires après enseignement en fin d'année scolaire 2005, 2006 et 2007. Le tableau ci-dessous résume la répartition des échantillons et les effectifs pour chaque situation.

			Effectifs par année			Nombre d'établissements par académie		
	Titration avec :	Effectif total	2005	2006	2007	Clermont-Ferrand	Créteil	Grenoble
Questionnement « Composition du système chimique »	changement de couleur de la solution des ions fer II par les ions permanganate	124	32	37	55	0	3	5
	indicateur coloré de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	113	0	42	71	0	1	5
	suivi pHmétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	104	24	52	28	1	1	7
	suivi conductimétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	69	0	26	43	0	1	4
	suivi conductimétrique des ions chlorure par les ions argent	88	59	0	29	0	2	5
Questionnement « Variation »	suivi pHmétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	120	44	0	76	1	1	7
	suivi conductimétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	109	0	11	98	0	1	4
	suivi conductimétrique des ions chlorure par les ions argent	118	24	94	0	1	0	6

**Tableau 19 : Populations ayant répondu à chaque énoncé**

### **1.3. Conditions de passation des questionnaires**

Les questionnaires ont été en général remis aux enseignants qui les ont fait passer dans leur classe. Dans certains cas, j'étais présente pour exposer le but de ce travail et j'ai alors donné les consignes aux élèves.

J'ai demandé aux enseignants de faire passer ces questionnaires dans les conditions d'un devoir surveillé, c'est-à-dire en veillant au fait que les réponses soient bien personnelles. Je leur ai demandé de « mettre à l'aise » les élèves afin de leur permettre de répondre le plus librement possible en insistant sur le fait qu'il ne s'agissait pas d'une évaluation scolaire. Les enseignants devaient signaler aux élèves que les réponses attendues ne demandent aucun calcul, qu'ils devaient absolument expliquer leur choix. Enfin les enseignants ne devaient répondre à aucune question des élèves.

Le temps de passation était de 20 min.

### **1.4. Méthode d'analyse des données**

Nous avons procédé lors du dépouillement des questionnaires de la même manière que dans l'étude précédente c'est-à-dire en n'écartant, dans un premier temps, aucun type de réponse ou d'explication. En effet même si l'étude menée en première scientifique nous donnait des bases, nous souhaitions laisser émerger à partir des données d'éventuelles nouvelles catégories. Nous avons pu ensuite sélectionner les catégories les plus significatives et regrouper les autres types de réponses ou d'explications sous l'intitulé « Autres ».

## **2. Résultats et analyses**

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats pour chaque énoncé. Une première partie regroupe les énoncés comportant un questionnement « Composition du système chimique », une seconde partie concerne les énoncés comportant un questionnement « Variation ».

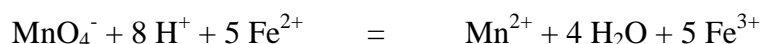
## 2.1. Questionnement « Composition du système chimique »

Trois titrages sont l'objet du questionnement « Composition du système chimique » : titrages par réaction d'oxydoréduction, par réaction acido-basique et par réaction de précipitation. Pour chaque titrage, nous précisons d'abord le contenu théorique en précisant les spécificités des différents types de suivi (avec changement de couleur de la solution, avec indicateur coloré, avec suivi pHmétrique ou conductimétrique). Nous décrivons ensuite l'énoncé proposé aux élèves. Dans une troisième partie, nous explicitons les catégories de réponses. Enfin, nous donnons les résultats et nous les analysons.

### 2.1.1. Titrage avec changement de couleur de la solution mettant en jeu une réaction d'oxydoréduction : titrage des ions fer II par les ions permanganate

#### 2.1.1.1. Contenu théorique

L'équation bilan de la réaction chimique est la suivante :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction qui met en jeu les deux couples rédox :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ( $E_2^0 = 1,51 \text{ V}$ ) et  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  ( $E_1^0 = 0,77 \text{ V}$ ). Les potentiels standard étant très différents, cette réaction est considérée comme totale. Le calcul de la constante d'équilibre conduit au résultat suivant :  $K = 10^{61,7}$ .

La solution titrante est une solution de permanganate de potassium de couleur violette. La solution titrée est une solution de sulfate de fer II, de couleur verte.

Avant l'équivalence, après ajout de permanganate de potassium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions fer II, réactif en excès, les ions manganèse et les ions fer III produits lors des transformations chimiques.

L'équivalence se caractérise par une coloration rose due aux rares ions permanganate en excès.

Après l'équivalence, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions permanganate, réactif en excès, les ions manganèse et les ions fer III produits, et les ions spectateurs.

### 2.1.1.2. Présentation de l'énoncé

L'énoncé est constitué de deux parties.

Dans la première, la situation de titrage est décrite. Quatre schémas représentent quatre étapes du titrage : l'état initial avant ajout de solution titrante, une seconde étape avant l'équivalence, deux autres étapes après l'équivalence. Des informations sur la couleur du système chimique dans le bécher figurent sur les schémas. L'équation de la réaction est donnée.

La deuxième partie est constituée des questions. Les élèves sont interrogés sur la composition du système chimique avant et après l'équivalence. Pour répondre, ils entourent les formules d'espèces chimiques qu'ils choisissent dans une liste : les réactifs (ions fer II, ions permanganate) et les produits (ions manganèse, ions fer III).

L'énoncé incite les élèves à justifier leur choix.

### 2.1.1.3. Explicitation des catégories de réponses

#### Question 1 – Avant l'équivalence

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'érlemeyer lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 10$  mL de solution de permanganate de potassium (étape 1) ?

**Entourez** la (ou les) réponse(s) qui vous semble(nt) correcte(s).

$\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{MnO}_4^-$  ;  $\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$

**Expliquez** votre (vos) choix :

« **Produits et excès de réactif titré** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés les ions manganèse, les ions fer III et les ions fer II.

« **Réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés les ions fer II et les ions permanganate.

« **Réactifs et produits** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourées les quatre espèces chimiques proposées dans la liste.

## **Question 2 – Après l'équivalence**

Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'ermeneyer lorsqu'on a ajouté 23 mL de permanganate de potassium (étape 3) ?

**Entourez** la (ou les) réponse(s) qui vous semble(nt) correcte(s).

$\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{MnO}_4^-$  ;  $\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$  ;

**Expliquez** votre (vos) choix :

« **Produits et excès de réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés les ions manganèse, les ions fer III et les ions permanganate.

« **Produits** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourés les ions fer III et les ions manganèse.

« **Réactifs et produits** » : cette catégorie regroupe les réponses où sont entourées les quatre espèces chimiques proposées dans la liste.

### ***2.1.1.4. Résultats***

Dans un premier temps, nous abordons notre première question de recherche relative à la description du titrage par les élèves. Les réponses et les justifications des élèves nous permettent d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou est-ce que les élèves n'envisagent qu'une seule transformation chimique à l'équivalence ?

Dans un deuxième temps, par l'exploitation des explications des élèves, nous explorons comment les élèves utilisent les spécificités d'un titrage avec changement de couleur de la solution : information sur la couleur de la solution et virage à l'équivalence. Nous cherchons des éléments de réponse aux questions de recherches suivantes :

- Dans le cas d'un titrage avec changement de couleur de la solution, comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?



### ***Composition du système chimique***

Avant l'équivalence (Tableau 20a), nous observons deux types de réponses fréquents « produits et excès de réactif titré », « réactifs » déjà repérés en première et un troisième « réactifs et produits », non détecté en première scientifique.

<b>Avant l'équivalence</b>	
<b>Catégories de réponses</b>	<b>% (N= 124)</b>
<i>Produits et excès de réactif titré</i>	44,5
<i>Réactifs</i>	26
<i>Réactifs et produits</i>	16
<i>Autres</i>	12
<i>Sans réponse</i>	1,5
	100

**Tableau 20a : Titrage par oxydoréduction avec changement de couleur de la solution - Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Moins de la moitié (44,5%) des réponses sont correctes. Il s'agit de réponses où sont entourés les produits (ions manganèse et ions fer III) et l'excès de réactif titré (ions fer II). La plupart des explications qui accompagnent ces réponses font référence aux notions de réactif limitant ou en excès :

- *Si la solution reste vert pâle, c'est qu'il reste des ions fer II et donc que le permanganate est limitant. Ainsi le permanganate s'est totalement transformé en ions manganèse. De plus les ions permanganate, pour se transformer, ont réagi avec les ions fer II qui donnent des ions fer III. Il y a donc ces trois espèces chimiques dans l'erlenmeyer.*

. Nous avons catégorisé ces explications sous l'intitulé « réactif titrant limitant » (Tableau 20b)

<b>Avant l'équivalence</b>	
<b>Explications</b>	<b>% (N=124)</b>
<i>Réactif titrant limitant</i>	43,5
<i>Pas de transformation avant l'équivalence mélange</i>	28
<i>Titration en cours de réalisation</i>	13
<i>Autres</i>	11,5
<i>Sans réponse</i>	4
	100

**Tableau 20b : Titration d'oxydoréduction avec changement de couleur de la solution – Avant l'équivalence - Répartition des explications**

Un quart des réponses (26%) correspondent au choix des deux réactifs présents dans l'erlenmeyer avant l'équivalence. Avec ces réponses, nous relevons par exemple les justifications suivantes :

- *La réaction n'ayant pas encore eu lieu, seuls les produits de départ sont présents.*
- *Dans l'erlenmeyer, on a au départ une solution de sulfate de fer donc les ions fer II sont présents dans l'erlenmeyer et on y ajoute une solution de permanganate de potassium, on a donc les ions permanganate.*

Ces explications d'élèves ne font pas mention de l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence, elles relèvent davantage de l'idée d'un mélange de solutions.

De telles explications appartiennent à la catégorie « Pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange ».

Un nombre non négligeable d'élèves (16%) entourent à la fois les réactifs et les produits avant l'équivalence. Pour la plupart (16/20), ils justifient leur réponse en mentionnant que le dosage est en cours donc que les réactifs et les produits sont présents dans le système :

- *A l'étape 1, tous les réactifs et produits sont présents dans la solution car le dosage a déjà commencé.*
- *La réaction est en cours, il y a à la fois les réactifs et les produits.*

Nous avons regroupé ce type de justification dans la catégorie « Titration en cours de réalisation » (Tableau 20b).

Après l'équivalence (Tableau 21a), deux types de réponses sont principalement repérés.

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 124)
<i>Produits et excès de réactif titrant</i>	55
<i>Produits</i>	34,5
<i>Réactifs et produits</i>	1,5
<i>Autres</i>	6,5
<i>Sans réponse</i>	2,5
	100

**Tableau 21a : Titrage par oxydoréduction avec changement de couleur de la solution - Après l'équivalence - Répartition des réponses**

De façon majoritaire (55%), les élèves choisissent la présence des produits et des ions permanganate (réactif titrant en excès). Leur choix est alors argumenté à l'aide de la notion de réactif limitant ou en excès.

Un tiers des élèves (34,5%) omettent la présence du réactif titrant en excès et entourent seulement les produits. Leurs justifications sont de deux sortes. Certains (16%) mentionnent que la réaction chimique a eu lieu, sous entendu à l'équivalence (catégorie « la transformation a eu lieu », Tableau 21b):

- *Après  $V_3=23\text{mL}$  de solution de permanganate de potassium ajouté, la réaction a eu lieu puisque la solution obtenue est de couleur violette. La réaction étant totale, il y a présence des ions fer III et manganèse.*

Un nombre non négligeable d'élèves (9,5%) mentionnent que les réactifs sont totalement consommés :

- *La réaction est totale, les ions fer II et les ions permanganate sont consommés en totalité.*
- *Les réactifs ci-dessus sont consommés, il ne reste que les produits.*

Après l'équivalence	
Explications	% (N=124)
<i>Excès de réactif titrant</i>	50
<i>La transformation a eu lieu</i>	16
<i>Réactifs épuisés totalement</i>	9,5
<i>Autres</i>	18
<i>Sans réponse</i>	6,5
	100

**Tableau 21b : Titrage par oxydoréduction avec changement de couleur de la solution – Après l'équivalence - Répartition des explications**

***Prise en compte de la couleur de la solution et du virage dans les explications des élèves***

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la prise en compte par les élèves d'informations spécifiques à un titrage avec changement de couleur de la solution : couleur de la solution, virage à l'équivalence.

Avant l'équivalence, une référence à la couleur de la solution est faite dans un quart des explications (26,5%) que la réponse soit correcte ( $N_{\text{correcte}}=55$ ) ou incorrecte ( $N_{\text{incorrecte}}=69$ ). Une faible proportion de réponses correctes (18%) sont accompagnées d'explications basées sur la couleur de la solution :

- *Si la solution reste vert pâle, c'est qu'il reste des ions fer II et donc que le permanganate est limitant.*

La fréquence des explications qui font référence à la couleur est plus élevée pour les réponses incorrectes. Un tiers (33%) des explications sont semblables à l'exemple suivant :

- *Car la couleur de la solution est encore vert pâle donc les ions n'ont pas encore réagi donc les ions manganèse et fer III ne sont pas encore apparus.*

Quant au virage, il est assez souvent cité (37%). Il n'y a pas de différence significative entre les réponses correctes (39% des explications y font référence) et les réponses incorrectes (36%). Considérer le virage de la solution permet aux élèves de justifier une réponse correcte :

- *La coloration de la solution est violette ; il n'y a donc plus d'ions fer II et les ions permanganate sont excès. »*

ou incorrecte :

- *Lorsque la coloration passe du vert pâle au violet, une transformation chimique a lieu les ions permanganate et fer II se changent respectivement en ions manganèse et fer III d'après l'équation de réaction.*

Pour les élèves qui décrivent le système avant l'équivalence comme un mélange de solutions sans transformation chimique, près d'une justification (48,5%) sur deux fait référence au virage à l'équivalence.

## 2.1.2. Titrage acido-basique : titrage des ions oxonium par les ions hydroxyde

### 2.1.2.1. Contenu théorique

Dans cette partie nous nous intéressons au dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium à l'aide de trois techniques différentes de suivi : avec indicateur coloré, avec suivi pHmétrique, avec suivi conductimétrique.

La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium, la solution titrée une solution d'acide chlorhydrique.

L'équation de la réaction acido-basique qui a lieu est la suivante :



La constante  $K$  de cette réaction est  $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ .

Avant l'équivalence, après ajout de solution d'hydroxyde de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont : les ions oxonium en excès, les ions spectateurs (ions chlorure et ions sodium). Du fait de l'autoprotolyse de l'eau, des ions hydroxyde sont présents, en quantité négligeable.

A l'équivalence, autant d'ions hydroxyde qu'il y avait initialement d'ions oxonium ont été ajoutés, on peut dire que tous ont réagi. Des ions hydroxyde et oxonium sont présents du fait de l'autoprotolyse de l'eau, en quantités négligeables :  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Après l'équivalence, sont présents des ions hydroxyde ajoutés en excès et des ions spectateurs (ions chlorure et ions sodium). Du fait de l'autoprotolyse de l'eau, des ions oxonium sont présents, en quantité négligeable.

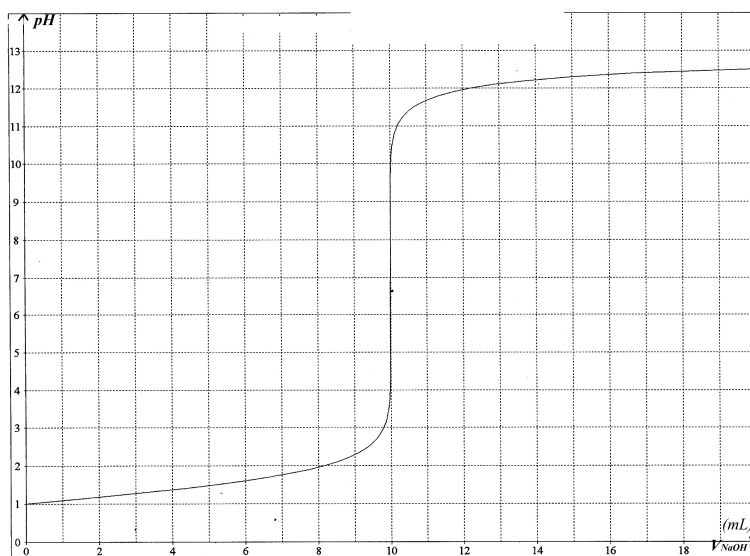
### ***2.1.2.1.1. Suivi du titrage à l'aide d'un indicateur coloré : le bleu de bromothymol***

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré dont la couleur varie en fonction du pH du milieu. Sa couleur est jaune en milieu acide, bleue en milieu basique. Il possède une teinte sensible verte pour des pH compris entre 6,0 et 7,6. Il est donc approprié pour suivre le dosage d'un acide fort par une base forte.

Avant l'équivalence, la solution dans le bécher est donc de couleur jaune caractéristique d'un milieu acide. A l'équivalence, elle est de couleur verte, due à la superposition des couleurs des deux formes acide et basique de l'indicateur coloré, ceci à condition de titrer avec grande précision (à la goutte près). Après l'équivalence, la coloration est bleue, caractéristique d'un milieu basique.

### ***2.1.2.1.2. Suivi pHmétrique du titrage***

On mesure, à l'aide d'un pH-mètre, le pH de la solution dans le bécher à chaque ajout de solution titrante, ce qui permet de tracer la courbe représentative du pH en fonction du volume de soude ajoutée (figure 6).

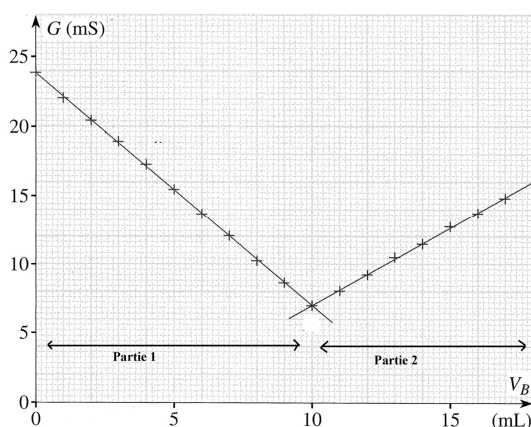


***Figure 6 - Variation du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté***

On constate qu'avant l'équivalence, le pH varie peu, tout en augmentant du fait de la consommation des ions oxonium. Après l'équivalence, le pH varie peu, tout en augmentant aussi du fait de l'ajout en excès des ions hydroxyde. Par contre lorsqu'on passe l'équivalence, le pH varie très rapidement, et cette variation brusque du pH est mise à profit pour déterminer expérimentalement le point équivalent.

### 2.1.2.1.3. Suivi conductimétrique du titrage

Dans ce cas, le suivi du titrage est basé sur la conductivité des différents ions présents dans la solution. On mesure, à l'aide d'un conductimètre, la conductance de la solution dans le bécher à chaque ajout de solution titrante. Ce qui permet de tracer la courbe représentative de la conductance en fonction du volume de soude ajoutée (figure 7).



#### Conductivités molaires des espèces chimiques :

$$\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Na^+} = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{OH^-} = 19,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

**Figure 7 - Variation de la conductance en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté**

Avant l'équivalence, après ajout de solution d'hydroxyde de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont les ions oxonium en excès, les ions spectateurs (ions chlorure et ions sodium). On considère que les ions hydroxyde apportés par le réactif titrant ont tous réagi. L'expression de la conductance est la suivante :

$$G = k ([H_3O^+] \cdot \lambda_{H_3O^+} + [Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+}) \text{ en mS où } k(m^{-1}) \text{ est la constante de la cellule conductimétrique.}$$

Avant l'équivalence, la disparition des ions oxonium par transformations chimiques et l'ajout des ions spectateurs sodium expliquent la variation de la conductance. La diminution de la

conductance est forte car les conductivités molaires des ions oxoniums et des ions sodium sont très différentes.

A l'équivalence, autant d'ions hydroxyde qu'il y avait initialement d'ions oxonium ont été ajoutés, tous ont réagi. La conductance atteint sa valeur minimale :

$G = k ([Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+})$ . C'est ce minimum de la conductance qui permet de caractériser le point d'équivalence.

Après l'équivalence, les ions hydroxyde ajoutés en excès et les ions spectateurs (ions sodium et ions chlorure) sont présents dans le bécher. L'expression de la conductance est alors la suivante :

$G = k ([OH^-] \cdot \lambda_{OH^-} + [Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+})$ . La conductance augmente donc, son augmentation est assez importante du fait de la valeur de la conductivité des ions hydroxyde.

### ***2.1.2.2. Présentation des énoncés***

Pour chaque technique de titrage, l'énoncé présente deux parties.

Nous détaillons la première partie.

Pour le titrage avec indicateur coloré, la situation expérimentale est présentée à l'aide de quatre schémas. Le premier représente le début du processus de titrage avant ajout de solution titrante, le deuxième représente une deuxième étape avant l'équivalence et les deux derniers représentent deux étapes après l'équivalence. Sur chaque schéma est indiquée la couleur de la solution dans l'erenmeyer.

Pour le titrage avec suivi pHmétrique, la situation expérimentale est présentée par un schéma. Ensuite, le graphique représentant la variation de pH en fonction du volume de solution titrante figure sur l'énoncé.

Pour le titrage avec suivi conductimétrique, la situation expérimentale est présentée par un schéma puis le graphique représentant la variation de conductance en fonction du volume de solution titrante figure sur l'énoncé. Les valeurs de conductivité des différents ions mis en jeu sont données (cela peut être utile à l'élève s'il souhaite discuter la différence des pentes avant et après l'équivalence dans ses explications).

L'équation de réaction est donnée dans chaque énoncé.

La deuxième partie comporte le questionnement, il est le même pour les trois techniques utilisées. Une première question porte sur la composition du système chimique lors d'un ajout de solution titrante avant l'équivalence :



1) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans l'erlenmeyer lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 9 \text{ mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium ?

Pour répondre, l'élève doit choisir les espèces chimiques dans une liste. Seuls les réactifs et les ions spectateurs sont proposés dans la liste. L'espèce chimique « eau »,  $\text{H}_2\text{O}$  n'est pas proposée car son double rôle comme produit de la transformation chimique et solvant pourrait être source de confusions. Le choix de l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  avant l'équivalence et de l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  après l'équivalence nous suffit pour savoir si les élèves envisagent l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence, un excès d'ions hydroxyde après l'équivalence. Certains élèves pourraient choisir les deux espèces ion oxonium et hydroxyde du fait de l'autoprotolyse de l'eau. Pour déterminer si les élèves prennent en compte l'autoprotolyse de l'eau dans leurs raisonnements, les questions suivantes leur sont posées :

Parmi les espèces chimiques choisies, **nommez** la (les) espèce(s) chimique(s) minoritaire(s) :

Parmi les espèces chimiques choisies, **nommez** la (les) espèce(s) chimique(s) majoritaire(s) :

Comme le choix entre deux espèces chimiques seulement nous semblait trop restrictif, nous avons aussi mentionné les ions spectateurs.

La deuxième question est tout à fait comparable pour un ajout de solution titrante après l'équivalence.

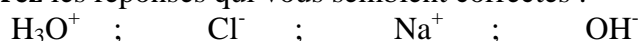
### 2.1.2.3. Explicitation des catégories de réponses

Nous détaillons les catégories de réponses pour les trois techniques utilisées : avec suivi conductimétrique, avec indicateur coloré et avec suivi pHmétrique.

#### Question 1- Avant l'équivalence

- 1) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 5$  mL de solution d'hydroxyde de sodium ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :



**Expliquez** votre choix :

Parmi les espèces chimiques choisies, **nommez** la(les) espèce(s) chimique(s) minoritaire(s) :

.....

Parmi les espèces chimiques choisies, **nommez** la(les) espèce(s) chimique(s) majoritaire(s) :

.....

« **Réactif titré** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont entourés.

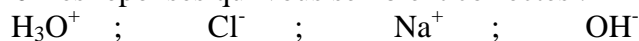
« Réactif titré et  $\text{OH}^-$  espèce minoritaire » : il s'agit d'une sous-catégorie de la précédente, elle regroupe les réponses où les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  sont entourés, les élèves spécifiant que les ions hydroxyde sont minoritaires et que leur présence est due à l'autoprotolyse de l'eau.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les deux réactifs sont entourés, l'autoprotolyse de l'eau n'étant pas évoquée pour expliquer ce choix de réponse.

### Question 2-Après l'équivalence

- 2) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_2 = 14$  mL de solution d'hydroxyde de sodium ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :



**Expliquez** votre choix :

.....  
 Parmi les espèces chimiques choisies, **nommez** la(les) espèce(s) chimique(s) minoritaire(s) :

.....  
 Parmi les espèces chimiques choisies, **nommez** la(les) espèce(s) chimique(s) majoritaire(s) :

« **Réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  sont entourés.

« **Réactif titrant et  $\text{H}_3\text{O}^+$  espèce minoritaire** » : il s'agit d'une sous-catégorie de la précédente, elle regroupe les réponses où les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  sont entourés, les élèves spécifiant que les ions oxonium sont minoritaires et que leur présence est due à l'autoprotolyse de l'eau.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les deux réactifs sont entourés, l'autoprotolyse de l'eau n'étant pas évoquée pour expliquer ce choix de réponse.

« **Pas d'excès de réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions hydroxyde se sont pas entourés.

#### **2.1.2.4. Résultats**

Nous suivons le même plan de présentation et d'analyse des résultats pour les trois techniques de suivi.

Dans un premier temps, nous étudions les réponses concernant la présence des différentes espèces chimiques et les justifications qui accompagnent ces choix, ce qui nous permet d'établir comment les élèves décrivent l'évolution du système au cours du titrage :

- Est-ce que les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou est-ce que les élèves n'envisagent qu'une seule transformation chimique à l'équivalence ?

Dans un deuxième temps, nous étudions comment les élèves utilisent les informations spécifiques données par différentes techniques de suivi, ce qui se décline de la manière suivante :

- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation de la conductance ? Comment les élèves prennent-ils en compte le changement de pente à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce changement de pente comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?
- Dans le cas d'un titrage avec indicateur coloré, les élèves prennent-ils en compte la couleur de la solution dans leurs explications ? Comment les élèves prennent-ils en compte le virage de la solution à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce virage comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?
- Dans le cas d'un titrage avec suivi pHmétrique, les élèves prennent-ils en compte la variation du pH ? Comment les élèves prennent-ils en compte le saut de pH à l'équivalence ? Les élèves ont-ils tendance à interpréter ce saut de pH comme le seul moment où a lieu une transformation chimique ?

#### 2.1.2.4.1. Suivi conductimétrique du titrage

##### Composition du système chimique

Avant l'équivalence (Tableau 22a), nous relevons deux types de réponses fréquents.

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 69)
Réactif titré <i>Réactif titré et OH<sup>-</sup> espèce minoritaire</i>	61 (1,5)
Deux réactifs	37,5
Autres	1,5
Sans réponse	0
	100

**Tableau 22a : Titration acido-basique avec suivi conductimétrique –Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Plus de la moitié (61%) des réponses sont correctes (**Tableau 22a**), la plupart des élèves entourent les ions oxonium seuls. Parmi ceux-ci, un seul élève mentionne la présence des ions hydroxyde et des ions oxonium, en spécifiant pour les ions hydroxyde qu'ils sont en quantité négligeable. La plupart des explications (58%) accompagnant ces réponses font référence aux notions de réactif limitant ou en excès. Il s'agit des explications que nous avons catégorisées sous l'intitulé « réactif titrant limitant » (Tableau 22b) :

- Pas de OH<sup>-</sup> car limitant ; il reste donc du H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.
- Il n'y a pas de OH<sup>-</sup> car il réagit totalement avec H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, il est limitant ; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> n'est pas totalement consommé car on n'est pas encore à l'équivalence.

Avant l'équivalence	
Explications	% (N= 69)
Réactif titrant limitant (Réactif titrant limitant avec autoprotolyse de l'eau)	58 (0)
Pas de transformation avant l'équivalence mélange	29
Autres	7
Sans réponse	6
	100

**Tableau 22b : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique –Avant l'équivalence - Répartition des explications**

Plus d'un tiers des réponses (37,5%) correspondent au choix des deux réactifs présents avant l'équivalence. La plupart de ces réponses (environ  $\frac{3}{4}$ ) sont accompagnées d'explications du type « pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange » (Tableau 1b) :

- Le volume à l'équivalence est de 10 mL, il n'y a donc pas eu d'autres espèces à  $V_I=5$  mL. Les espèces chimiques présentes sont donc celles que l'on introduit, qui sont mises en jeu.
- A  $V_I=5$  mL,  $H_3O^+$  et  $OH^-$  sont toujours présents car le point d'équivalence n'est pas atteint.

Cette catégorie d'explications atteint un taux de 29%.

Nous présentons maintenant les résultats après l'équivalence.

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N= 69)
<i>Réactif titrant</i> <i>Réactif titrant et <math>H_3O^+</math> espèce minoritaire</i>	68 (1,5)
<i>Deux réactifs</i>	13
<i>Pas d'excès de réactif titrant</i>	10
<i>Autres</i>	1,5
<i>Sans réponse</i>	7,5
	100

**Tableau 23a : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique –Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Deux tiers des réponses (68%) correspondent bien à la seule présence des ions hydroxyde. Parmi ceux-ci, un élève mentionne la présence des ions hydroxyde et des ions oxonium, en spécifiant pour ces derniers qu'ils sont en quantité négligeable. Les justifications accompagnant ces réponses font pour la plupart (61%) mention de l'excès de réactif titrant (Tableau 23b).

Après l'équivalence	
Explications	% (N= 69)
<i>Excès de réactif titrant</i> <i>Excès de réactif titrant avec autoprotolyse de l'eau</i>	61 (0)
<i>La transformation a eu lieu</i>	14,5
<i>Autres</i>	14,5
<i>Sans réponse</i>	10
	100

**Tableau 23b : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique –Après l'équivalence - Répartition des explications**

Une petite proportion d'élèves (10%) ne mentionnent pas l'excès d'ions hydroxyde après l'équivalence.

Un nombre non négligeable d'élèves (13%) entourent les deux réactifs après l'équivalence, ces mêmes élèves les entourent aussi avant l'équivalence. L'étude de leurs explications ne nous permet pas toujours de déterminer le raisonnement qui les conduit à ce choix. Quatre explications sur les neuf réponses de type « deux réactifs » après l'équivalence peuvent retenir notre attention. Ces dernières suggèrent que ces élèves considèreraient une supériorité numérique d'une espèce sur une autre mais sans envisager de transformation chimique. En effet, il n'est pas fait mention de la consommation des ions oxonium à un quelconque moment du titrage :

- [avant l'équivalence] *En effet le bécher contient déjà de l'acide chlorhydrique donc ( $H_3O^+$ ,  $Cl^-$ ), si on ajoute de la soude dans ce même bécher alors il y aura dans celui-ci en plus  $Na^+$  et  $OH^-$  puisque la soude correspond à ( $Na^+$ ;  $OH^-$ ), les espèces minoritaires sont  $Na^+$  et  $OH^-$ , les espèces majoritaires sont  $H_3O^+$  et  $Cl^-$ . [après l'équivalence] *Idem que le 1). Les espèces minoritaires sont  $H_3O^+$  et  $Cl^-$  et les espèces majoritaires sont  $Na^+$  et  $OH^-$ .**

Dans cette explication, les termes de minoritaire - respectivement majoritaire - ne signifieraient pas en quantité négligeable - respectivement très grande quantité - devant l'autre espèce chimique. Ils traduiraient simplement en quantité plus petite - respectivement plus grande.

### ***Prise en compte des variations de la conductance et du changement de pente dans les explications des élèves***

Nous avons comptabilisé les explications qui font référence au graphique de variation de la conductance en fonction du volume de soude ajouté. Nous constatons que très peu d'explications font référence à ce graphique, moins de 15% pour l'ensemble des questionnaires. Des considérations relatives au graphique accompagnent plus souvent des réponses erronées (21%) que des réponses correctes (8,5%).

Si nous nous intéressons aux références au changement de pente, nous constatons que moins de 6% des élèves le citent.



#### 2.1.2.4.2. Titration avec indicateur coloré

##### Composition du système chimique

Comme lors du suivi conductimétrique, avant l'équivalence, deux types de réponses apparaissent fréquemment (Tableau 24a).

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N=113)
Réactif titré <i>Réactif titré et OH espèce minoritaire</i>	60 (2,5)
Deux réactifs	35,5
Autres	4,5
Sans réponse	0
	100

**Tableau 24a :** Titration acido-basique avec indicateur coloré – Avant l'équivalence - Répartition des réponses

Une majorité d'élèves (60%) mentionnent la seule présence des ions oxonium. Parmi ceux-ci, quatre apportent une réponse plus complète en entourant les ions hydroxyde et en spécifiant qu'ils sont minoritaires. L'étude des explications montre que la moitié des élèves (52%) argumentent ce choix en spécifiant que les ions hydroxyde sont en défaut car ils réagissent avec les ions oxonium ou bien que les ions oxonium sont en excès. Ces explications sont répertoriées sous l'intitulé « réactif titrant limitant » (Tableau 24b). Quatre élèves évoquent l'existence de l'autoprotolyse de l'eau.

Avant l'équivalence		
Catégories d'explications		% (N=113)
<i>Réactif titrant limitant</i>		55,5
<i>Réactif titrant limitant avec autoprotolyse de l'eau</i>		(3,5)
<i>Pas de transformation chimique avant l'équivalence</i>	<i>Mélange</i>	29,5
	<i>Raisonnement basé sur la valeur du pH</i>	7
<i>Autres</i>		7
<i>Sans réponse</i>		1
		100

**Tableau 24b :** *Titration acido-basique avec indicateur coloré- Avant l'équivalence - Répartition des explications*

Un peu plus d'un tiers des réponses (35,5%) correspondent au choix des deux réactifs présents. Il n'est pas spécifié dans les explications données que la concentration des ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions oxonium ou que leur présence est due à l'autoprotolyse de l'eau. Deux types d'explications accompagnent ces réponses incorrectes.

Un grand nombre d'explications (29,5%) font plutôt référence à un mélange avant l'équivalence, l'idée de transformation chimique est absente :

- *Toutes les espèces sont présentes car l'équivalence arrive plus tard.*
- *On a dans l'erlenmeyer la solution d'acide chlorhydrique plus quelques millilitres de soude ajoutée.*
- *On a une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ ; Cl^-$ ) à laquelle on rajoute une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ ; OH^-$ ).*

Dans une moindre proportion (7%), un deuxième type d'explications est donné par des élèves. Il s'agit de la catégorie intitulée « Raisonnement basé sur la valeur du pH ». Cette catégorie regroupe des explications qui se basent sur le caractère acide ou basique de la solution dans le bécher et qui conduisent les élèves à déterminer l'espèce prédominante : ion oxonium ou ion hydroxyde. Nous retrouvons en général le même type de raisonnement après l'équivalence. Donnons en deux exemples :

- [avant l'équivalence] *Mise en présence de l'acide chlorhydrique et de l'hydroxyde de sodium donc les quatre espèces sont présentes : espèces minoritaires : hydroxyde de sodium car il n'y a pas encore le changement de couleur correspondant au pH de la solution ; espèce majoritaire : acide chlorhydrique car la solution est acide (couleur jaune).* [après l'équivalence] *Les quatre espèces présentes, on n'a pas ajouté de nouvelle matière ; espèces minoritaires : acide chlorhydrique (couleur bleue) le pH est basique ; espèces majoritaires : la soude le pH a changé et est basique.*
- [avant l'équivalence] *Elles sont toutes présentes car on a dans l'erenmeyer les ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$ , or on ajoute un volume d'hydroxyde de sodium qui contient les ions  $Na^+$  et  $OH^-$ . ; Espèce minoritaire :  $Na^+$  et  $OH^-$  car solution jaune milieu acide ; espèces majoritaires :  $H_3O^+$  et  $Cl^-$ , solution acide.* [après l'équivalence] *Même si la solution dans l'erenmeyer est basique, il y a toujours l'ensemble des ions dans l'erenmeyer ; espèce minoritaire :  $H_3O^+$  et du  $Cl^-$  car solution basique ; espèces majoritaires :  $Na^+$  et  $OH^-$ .*

Les considérations sur l'acidité de la solution permettent à ces élèves d'apporter une réponse correcte mais il n'est pas fait mention de l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence ni même à l'équivalence. Leur raisonnement ne fait pas appel à des notions spécifiques au titrage.

Nous nous intéressons maintenant à la répartition des réponses pour la question 2 après l'équivalence (Tableau 25a).

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N=113)
Réactif titrant	69
Réactif titré et $H_3O^+$ espèce minoritaire	(7)
Deux Réactifs	18
Pas d'excès de réactif titrant	7
Autres	6
Sans réponse	0
	100

**Tableau 25a : Titrage acido-basique avec indicateur coloré – Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Plus de 2/3 des réponses (69%) sont correctes, seul l'ion hydroxyde est entouré. Un certain nombre de ces réponses (7%) sont très complètes et mentionnent la présence des ions oxonium en quantité négligeable du fait de l'autoprotolyse de l'eau. Comme nous pouvons l'observer (Tableau 25b), plus de la moitié des explications (56%) font appel au défaut d'ions oxonium ou à l'excès d'ion hydroxyde.

Après l'équivalence	
Catégories d'explications	% (N=113)
<i>Excès de réactif titrant</i>	58,5
<i>Excès de réactif titrant avec autoprotolyse de l'eau</i>	(2,5)
<i>La transformation a eu lieu</i>	7
<i>Raisonnement basé sur la valeur du pH</i>	20,5
<i>Autres</i>	12,5
<i>Sans réponse</i>	1,5
	100

**Tableau 25b :** *Titrage acido-basique avec indicateur coloré- Après l'équivalence - Répartition des explications*

En ce qui concerne les réponses incorrectes, un nombre non négligeable (18%) correspondent à la catégorie « deux réactifs » même après l'équivalence. Les élèves qui choisissent les deux réactifs présents ne spécifient pas la différence significative de concentration entre les deux espèces. Comme nous l'avons détaillé précédemment, nous retrouvons dans leurs explications (20,5%) des raisonnements que nous avons intitulés « raisonnement basé sur la valeur du pH ». Ils ne font pas appel à des notions relatives au titrage mais seulement au caractère acide ou basique de la solution dans le bécher :

- *Ils sont tous également présents car il y a mélange de deux solutions c'est le même raisonnement qu'en un ; espèces minoritaires :  $H_3O^+$  et  $Cl^-$  car la couleur a changé ; espèces majoritaires :  $Na^+$  et  $OH^-$  car la solution est bleue et donc basique on a  $OH^- > H_3O^+$ .*

Peu d'élèves (7%) omettent la présence des ions hydroxyde après l'équivalence.

### ***Prise en compte de la couleur de l'indicateur coloré et du virage dans les explications des élèves***

Dans ce paragraphe, nous étudions comment les élèves utilisent les informations spécifiques au titrage avec indicateur coloré. Pour cela nous avons répertorié les explications des élèves qui font référence à la couleur de la solution puis au virage.

La couleur des solutions est assez souvent mentionnée (40%) dans les explications que les réponses soient correctes ( $N_{\text{correctes}}=53$ ) ou incorrectes ( $N_{\text{incorrectes}} = 60$ ). Plus de la moitié des réponses correctes (55%) sont accompagnées d'explications basées sur les couleurs des solutions :

- [avant l'équivalence] *La couleur de la solution est jaune, comme à l'état initial donc il y a les réactifs présents initialement dans l'erenmeyer.  $\text{Na}^+$  de la soude est un ion spectateur donc lorsqu'on le met dans l'acide, il ne réagit pas. En revanche  $\text{OH}^-$  est présent quand la solution de l'erenmeyer est, or ici la solution est jaune donc les  $\text{OH}^-$  introduits ont réagi.* [après l'équivalence] *De même que pour l'étape 1 sauf que la solution est bleue donc tous les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont réagi avec  $\text{OH}^-$  et  $\text{OH}^-$  est alors en excès.*

La proportion de ce type d'explications pour les réponses incorrectes est plus faible (27,5%) :

- *Car à cet instant, il y a encore des produits (couleur jaune) et on a versé de la soude.*
- *La solution est de coloration jaune, donc dans un milieu acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  est un acide, mais il y a aussi un peu de  $\text{OH}^-$  car on en a versé dans la solution. Les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  sont des ions spectateurs.*

Si nous nous intéressons aux justifications du type « pas de transformation chimique avant l'équivalence », nous constatons que ces raisonnements sont accompagnés d'une référence à la couleur de la solution dans moins d'un tiers des cas (30%).

Quant au virage, il est cité un peu plus d'une fois sur deux (55%) pour les réponses correctes tandis qu'il est cité dans environ un tiers des cas (30%) pour des réponses ou des raisonnements incorrects.

Considérer la couleur de la solution ou le virage à l'équivalence permet aussi bien aux élèves de justifier une réponse correcte :

- *Les ions hydroxyde sont désormais en excès, on voit qu'on se trouve en milieu basique (la soude) puisque la solution a viré au bleu.*

- Pour  $V_2 = 11 \text{ mL}$  la coloration devient bleue, ce qui met en évidence une solution basique à présent c'est  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui est limitant et  $\text{OH}^-$  en excès.

que de justifier une réponse incorrecte :

- Aucun élément n'a été enlevé ou transformé durant l'expérience. Le changement de couleur est uniquement dû au BBT. Toutes les espèces chimiques présentent à  $V_1$  le sont à  $V_3$ .

#### 2.1.2.4.3. Suivi pHmétrique du titrage

##### Composition du système chimique

Avant l'équivalence, deux types de réponses (Tableau 26a) apparaissent fréquemment.

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N=104)
Réactif titré	58,5
Réactif titré et $\text{OH}^-$ espèce minoritaire	(7,5)
Deux Réactifs	35,5
Autres	5
Sans réponse	1
	100

**Tableau 26a : Titration acido-basique avec suivi pHmétrique - Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

La moitié (51%) des élèves donnent une réponse correcte avant l'équivalence en entourant seulement les ions oxonium. Quelques uns (7,5%) donnent une réponse plus complète en citant la présence des ions hydroxyde mais en spécifiant que cette espèce est en quantité négligeable dans le système. La majorité des élèves qui choisissent ce type de réponse l'expliquent (Tableau 26b) par le fait que les ions hydroxyde sont limitants avant l'équivalence et qu'ils réagissent avec les ions oxonium. Il s'agit de la catégorie « réactif titrant limitant » qui atteint une fréquence de 45%. Quelques élèves (7%) évoquent aussi l'autoprotolyse de l'eau :

- $Cl^-$  et  $Na^+$  présents dans la solution au début, sont des ions spectateurs.  $H_3O^+$  : le dosage n'a pas encore atteint les proportions stoechiométriques, l'ion oxonium est donc en excès.  $OH^-$  du fait de l'autoprotolyse de l'eau.

Avant l'équivalence		
Catégories d'explications		% (N=104)
Réactif titrant limitant		45
Réactif titrant limitant avec autoprotolyse de l'eau		(7)
Existence de transformations chimiques non citée dans les explications	Mélange	26
	Raisonnement basé sur la valeur du pH	11,5
Autres		7,5
Sans réponse		3
		100

**Tableau 26b : Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique - Avant l'équivalence - Répartition des explications**

En ce qui concerne les réponses incorrectes, la catégorie la plus fréquente est « deux réactifs », elle représente environ 1/3 des réponses (35,5%). Les explications qui accompagnent ce type de réponse ne font pas référence à l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence et sont de deux formes (Tableau 26b). Pour la première, il s'agit d'élèves qui considèrent que les réactifs sont mélangés avant l'équivalence. Cette catégorie « mélange » atteint un taux de 26% :

- *Le bécher contient déjà une solution d'acide chlorhydrique ; en y ajoutant de l'hydroxyde de sodium, on obtient un mélange composé des ions :  $H_3O^+$  ;  $Cl^-$  ;  $Na^+$  et  $OH^-$ .*
- *Les 4 espèces sont présentes dans le bécher car lorsqu'on a ajouté seulement 5mL d'hydroxyde de sodium, la réaction n'a pas encore eu lieu. D'après la courbe, on observe que la réaction a vraiment eu lieu lorsqu'on a ajouté 10 mL de solution (d'après saut de pH).*

Une deuxième catégorie regroupe des explications ne mentionnant pas l'existence de transformations chimiques, nous l'avons intitulée « raisonnement basé sur la valeur de pH ». Il s'agit d'explications qui se basent sur le caractère acide ou basique du système. Les élèves

réfèrent aux valeurs de pH données par le graphique, ce qui leur permet de conclure sur la présence d'une espèce ou de l'autre. Ces élèves ne réfèrent pas à la notion de réactif limitant. 11,5% des explications correspondent à ce type de raisonnement. L'exemple suivant en est une illustration :

- Car le pH est de 1,5 donc acide, donc présence des ions oxonium.

Nous rapportons maintenant les résultats de la deuxième question. Deux descriptions semblent aussi se dégager de la répartition des réponses (Tableau 27a).

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N=104)
Réactif titrant <i>Réactif titré et <math>H_3O^+</math> espèce minoritaire</i>	63 (6)
Deux réactifs	26
Pas d'excès de réactif titrant	3
Autres	3
Sans réponse	5
	100

**Tableau 27a : Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique - Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Les ions hydroxyde sont entourés dans plus de la moitié des réponses (63%). Pour quelques réponses (6%), les ions oxonium sont aussi entourés mais il est spécifié que leur quantité est négligeable. Ces réponses sont accompagnées d'explications faisant le plus souvent appel aux notions de réactifs limitant ou en excès. Ainsi dans le tableau 27b ci-après, on constate que 48% des explications relèvent de la catégorie « excès de réactif titrant », il s'agit d'explications qui mentionnent le défaut d'ions oxonium ou l'excès d'ions hydroxyde. Pour 6% des explications l'autoprotolyse de l'eau est mentionnée pour expliquer la présence d'ions oxonium, en quantité négligeable, après l'équivalence.



Après l'équivalence	
Catégories d'explications	% (N=104)
<i>Excès de réactif titrant</i> <i>Excès de réactif titrant</i> <i>avec autoprotolyse de l'eau</i>	48 (6)
<i>La transformation a eu lieu</i>	4
<i>Raisonnement basé sur la valeur du pH</i>	20
<i>Autres</i>	14,5
<i>Sans réponse</i>	7,5
	100

**Tableau 27b : Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique - Après l'équivalence - Répartition des explications**

Nous notons que près d'un quart des réponses (26%) correspondent à la catégorie « deux réactifs » après l'équivalence. Un certain nombre de ces réponses sont accompagnées d'explications déjà repérées précédemment qui s'appuient sur l'acidité ou la basicité du système. Ces explications ne comportent pas de référence au processus de titrage pour justifier de la présence ou non de certaines espèces chimiques. Nous avons intitulé cette catégorie d'explications « Raisonnement basé sur la valeur du pH », elle représente 20% des explications.

#### ***Prise en compte des variations de pH et du saut de pH dans les explications des élèves***

Voyons maintenant comment les élèves utilisent les informations spécifiques des titrages avec suivi pHmétrique : variation de pH et saut de pH.

Un peu plus d'un quart des élèves (27,5%) font référence aux variations de pH et au graphique dans leurs explications. Le taux d'explications faisant référence au graphique est de 22,5% pour des réponses correctes ( $N_{\text{correctes}}=49$ ) et de 31,5% pour des réponses incorrectes ( $N_{\text{incorrectes}}=49$ ). Pour ces dernières, nous avons illustré comment un certain nombre d'élèves utilisent les informations de pH pour conclure sur la composition du système (« deux réactifs ») sans considérer le processus même de titrage avec des transformations chimiques successives.

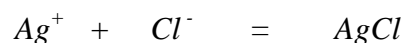
Si nous nous intéressons plus particulièrement au saut de pH, nous comptabilisons 7,5% des explications qui y font référence. Cet événement est donc peu utilisé par les élèves dans leurs justifications.

### 2.1.3. Titrage avec réaction de précipitation : titrage des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique

#### 2.1.3.1. Contenu théorique

Lors du dosage des ions chlorure par les ions argent, la solution titrante est une solution de nitrate d'argent, la solution titrée est une solution de chlorure de sodium.

L'équation bilan de la réaction chimique est la suivante :

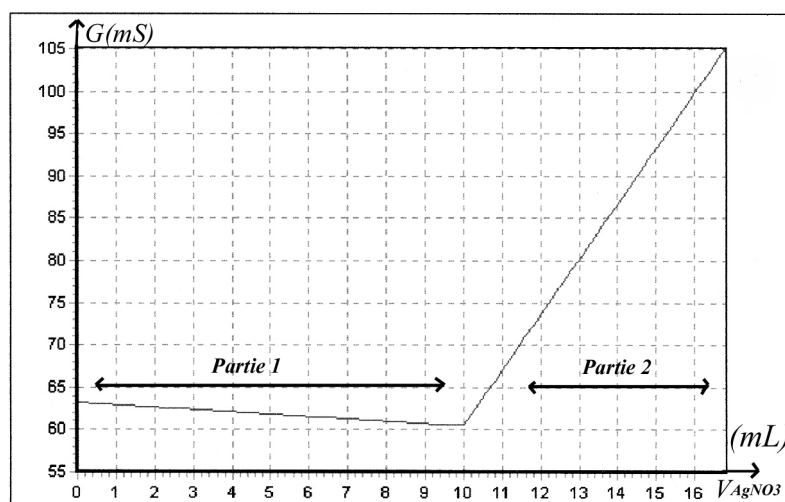


Il s'agit d'une réaction de précipitation. Le produit de solubilité de AgCl est  $pK_s=9,75$ . La

constante d'équilibre de la réaction ci-dessus vaut donc :  $K = \frac{I}{K_s} = 10^{9,75} \approx 10^{10}$ . Cette réaction

de précipitation est considérée comme totale.

La conductance de la solution dans le bécher à chaque ajout de solution titrante ajoutée est mesurée à l'aide d'un conductimètre. Ce qui permet de tracer la courbe représentative de la conductance en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté (figure 8).



#### Conductivités molaires des espèces chimiques :

$$\lambda_{\text{Ag}^+} = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Figure 8 - Variation de la conductance en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté

Avant l'équivalence, après un premier ajout de solution de chlorure de sodium, les espèces chimiques présentes dans le bécher sont : les ions chlorure en excès, les ions spectateurs (ions

sodium et ions nitrate). On considère que les ions argent, apportés par le réactif titrant ont tous réagi. L'expression de la conductance est la suivante :

$G = k ([Cl^-] \cdot \lambda_{Cl^-} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+} + [NO_3^-] \cdot \lambda_{NO_3^-})$  en mS où  $k(m^{-1})$  est la constante de la cellule conductimétrique. La variation de la conductance est due à la disparition des ions chlorure par transformation chimique et à l'ajout des ions nitrate, ions spectateurs apportés par la solution titrante. Le fait que la conductivité des ions chlorure est supérieure mais proche de la conductivité des ions nitrate ajoutés explique que la diminution de conductance est faible.

A l'équivalence, autant d'ions argent qu'il n'y avait initialement d'ions chlorure ont été ajoutés, tous ont réagi. La conductance atteint sa valeur minimale :

$$G = k ([Na^+] \cdot \lambda_{Na^+} + [NO_3^-] \cdot \lambda_{NO_3^-}).$$

C'est ce minimum de la conductance qui permet de caractériser le point d'équivalence.

Après l'équivalence, les ions argent ajoutés en excès et les ions spectateurs (ions sodium et ions nitrate) sont présents dans le bécher. L'expression de la conductance est alors la suivante :

$$G = k ([Ag^+] \cdot \lambda_{Ag^+} + [Na^+] \cdot \lambda_{Na^+} + [NO_3^-] \cdot \lambda_{NO_3^-})$$

La conductance augmente donc, son augmentation est assez importante du fait des valeurs de conductivité des ions nitrate et argent.

### ***2.1.3.2. Présentation de l'énoncé***

L'énoncé est constitué de deux parties.

Dans la première, la situation de titrage est décrite. L'équation de réaction est donnée. Le graphique représentant la variation de la conductance en fonction du volume de solution de nitrate d'argent ajouté figure sur l'énoncé. Les valeurs des conductivités des différentes espèces chimiques sont données.

La deuxième partie est constituée des questions. La liste des espèces chimiques proposées comporte les réactifs (ions chlorure, ions argent) et les ions spectateurs (ions nitrate, ions sodium). Nous n'avons pas fait figurer le précipité de chlorure d'argent dans la liste pour avoir un questionnement identique au titrage conductimétrique acido-basique, ce qui nous permettra de comparer ces deux titrages.

### 2.1.3.3. Présentation des catégories de réponses

#### Question 1 – Avant l'équivalence-

1) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_1 = 5 \text{ mL}$  de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+ ; \text{NO}_3^-$ ) ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :

$\text{Ag}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{NO}_3^-$

**Expliquez** votre(vos) choix :

« **Réactif titré** » : cette catégorie regroupe les réponses où seuls les ions chlorure sont entourés.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions chlorure et les ions argent sont entourés.

#### Question 2 – Après l'équivalence

3) Parmi les espèces chimiques suivantes, lesquelles sont présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté  $V_2 = 15 \text{ mL}$  de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+ ; \text{NO}_3^-$ ) ?

**Entourez** les réponses qui vous semblent correctes :

$\text{Ag}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{NO}_3^-$

**Expliquez** votre(vos) choix :

« **Réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où seuls les ions argent sont entourés.

« **Deux réactifs** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions argent et les ions chlorure sont entourés.

« **Pas d'excès de réactif titrant** » : cette catégorie regroupe les réponses où les ions argent ne sont pas entourés.

#### 2.1.3.4. Résultats

Comme pour les titrages précédents, nous nous intéressons dans un premier temps à la description du titrage par les élèves. Par l'étude des réponses et des explications, nous étudions si les élèves comprennent que plusieurs transformations chimiques ont lieu avant l'équivalence ou s'ils n'envisagent qu'une seule transformation à l'équivalence.

Dans un deuxième temps, nous étudions comment les élèves utilisent les informations spécifiques à un suivi conductimétrique : variation de la conductance et changement de pente à l'équivalence.

#### Composition du système chimique

Nous observons (Tableau 28a) qu'une majorité d'élèves (61,5%) entourent seulement les ions chlorure avant l'équivalence.

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	%(N=88)
<i>Réactif titré</i>	61,5
<i>Deux réactifs</i>	24
<i>Autres</i>	12,5
<i>Sans réponse</i>	2
	100

**Tableau 28a:** *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses*

La plupart argumentent ce choix en mentionnant l'excès d'ions chlorure ou le défaut d'ions argent :

- $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  ne réagissent pas, ils ne sont pas transformés. On peut penser qu'à ce stade tous les ions chlorure n'ont pas été transformés.
- L'équivalence est à  $V_{eq}=10 \text{ mL}$ . Donc quand on ajoute  $V_I=5\text{mL}$ , les ions  $\text{Ag}^+$  réagissent avec les ions  $\text{Cl}^-$  donc il n'y a plus d'ions  $\text{Ag}^+$  et il reste des ions  $\text{Cl}^-$ .

Nous avons regroupé ces explications dans la catégorie « réactif titrant limitant » (Tableau 28b).

Avant l'équivalence	
Catégories d'explications	%(N=88)
<i>Réactif titrant limitant</i>	57
<i>Pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange</i>	17
<i>Autres</i>	19
<i>Sans réponse</i>	7
	100

**Tableau 28b :** *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des explications*

Un quart des élèves (24%) entourent les deux réactifs avant l'équivalence. Un tel choix est majoritairement expliqué par le mélange des solutions sans considérer de transformation chimique. La catégorie d'explications « *Pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange* » apparaît avec une fréquence non négligeable (17%) :

- *Lors de l'ajout, les réactifs sont encore à leur état primaire, la solution contient donc encore toutes les espèces chimiques de chaque réactif en solution donc  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$  en réactifs et  $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  en ions spectateurs.*

Après l'équivalence, la majorité des élèves (63,5%) entourent les ions argent. Comme précédemment, ils expliquent ce choix par l'excès de réactif titrant, les ions chlorure ayant été totalement consommés. Ces explications sont regroupées dans la catégorie « Excès de réactif titrant » dont la fréquence est de 58% (Tableau 29b).

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	%(N=88)
<i>Réactif titrant</i>	63,5
<i>Deux réactifs</i>	19,5
<i>Pas d'excès de réactif titrant</i>	10
<i>Autres</i>	4,5
<i>Sans réponse</i>	2,5
	100

**Tableau 29a :** *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence – Répartition des réponses*

Après l'équivalence	
Catégories d'explications	%(N=88)
<i>Excès de réactif titrant</i>	58
<i>La transformation a eu lieu</i>	4,5
<i>Autres</i>	28,5
<i>Sans réponse</i>	9
	100

**Tableau 29b :** *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

Peu d'élèves (10%) ne mentionnent pas l'excès de réactif titrant.

Nous remarquons aussi que près d'un élève sur cinq (19,5%) entoure encore les deux réactifs après l'équivalence. Parmi ces élèves, 13 sur 17 les ont aussi entourés avant l'équivalence. Leurs explications sont très variées, l'étude en détail de leurs arguments ne nous permet pas de dégager un type de raisonnement qui permettrait d'expliquer ce choix.

### ***Prise en compte des variations de la conductance et du changement de pente dans les explications des élèves***

Nous avons comptabilisé les références aux variations de la conductance dans les explications des élèves. Pour l'ensemble des questions et tous types de réponses confondus, nous relevons moins d'un quart d'explications (24%) où les explications comportent des références aux variations de la conductance. La fréquence de ces références est de 26,5% pour des réponses correctes et de 21% pour des réponses incorrectes.

Si nous considérons maintenant les références au changement de pente à l'équivalence, nous observons que 10% seulement des élèves l'évoquent.

Nous remarquons donc que les élèves utilisent peu les informations relatives aux variations de la conductance pour expliquer ce qui se passe. Et si leurs explications y font référence, elles accompagnent aussi bien une réponse correcte :

- *A l'aide du graphique, on peut voir que quand on ajoute 5 mL de nitrate d'argent la conductance diminue encore. La montée soudaine de la conductance montre que  $V_{eq}$  a été atteint. Donc à 5mL de nitrate d'argent ajouté, les ions  $Ag^+$  sont entièrement consommés (dosage). Par contre les ions  $Cl^-$  même s'ils participent, sont en excès. Et  $Na^+$  et  $NO_3^-$  n'interagissent pas.*

qu'une réponse incorrecte :

- *Lorsqu'on a ajouté 5 mL de nitrate d'argent, l'équivalence n'est pas encore atteinte car elle est atteinte à l'intersection des deux droites c'est-à-dire pour  $V = 10\text{mL}$ . Ainsi les ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$  sont présents. Les ions  $Na^+$  et  $NO_3^-$  sont des ions spectateurs par conséquent ils sont eux aussi présents à 5 mL de nitrate d'argent.*

## **2.2.Questionnement « Variation »**

Trois situations relèvent de ce type de questionnement : un titrage acido-basique avec suivi pHmétrique, un titrage acido-basique avec suivi conductimétrique et un titrage par précipitation avec suivi conductimétrique. Pour chaque titrage, nous décrivons dans une première partie l'énoncé proposé aux élèves et dans une deuxième partie, nous exposons les réponses données par les élèves et les analysons. L'objectif est d'étudier comment les élèves interprètent les informations apportées par les graphiques pour ces deux techniques de suivi :

- Dans le cas du suivi pHmétrique, comment les élèves interprètent-ils l'augmentation de pH avant l'équivalence et après l'équivalence ?



- Dans le cas du suivi conductimétrique, comment les élèves interprètent-ils la diminution de la conductance avant l'équivalence ? Interprètent-ils la diminution de la conductance par une succession de transformations chimiques ? Comment interprètent-ils l'augmentation de conductance après l'équivalence ?

## 2.2.1. Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique

### 2.2.1.1. Présentation de l'énoncé

Comme pour les énoncés du type « Composition du système chimique », l'énoncé est composé de deux parties.

La première comporte la présentation de la situation de titrage. L'équation de la réaction et le graphique représentant la variation de pH en fonction du volume de solution titrante sont donnés.

En seconde partie, se trouve le questionnement. Il porte sur les variations de pH. La première question s'intéresse à la variation de pH avant l'équivalence :

*A votre avis, au cours de la partie 1, l'augmentation du pH s'explique par :*

- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'effet de dilution*
- ☐ *Autre réponse : .....*
- ☐ *Je ne sais pas.*

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

La seconde question est similaire, elle porte sur l'augmentation de pH après l'équivalence :

*A votre avis, au cours de la partie 2, l'augmentation du pH s'explique par :*

☐ *L'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*

☐ *La diminution de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*

☐ *La diminution de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*

☐ *L'augmentation de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*

☐ *L'effet de dilution*

☐ *Autre réponse : .....*

☐ *Je ne sais pas.*

***Expliquez votre (vos) choix :***

.....

Les élèves peuvent cocher une ou plusieurs propositions. La proposition « autre réponse » permet aux élèves de donner une réponse qui leur conviendrait mieux. Comme pour les situations précédentes, nous avons évité de faire apparaître le terme d'équivalence.

#### **2.2.1.2. Résultats**

Dans un premier temps, nous observons comment les élèves expliquent l'augmentation de pH avant l'équivalence. Par l'étude de leurs réponses et de leurs justifications, nous déterminons si les élèves l'interprètent en termes de transformations chimiques ou s'ils mettent en œuvre d'autres explications.

Puis, nous étudions comment les élèves expliquent l'augmentation de pH après l'équivalence. Raisonnent-ils en termes d'excès de réactif titrant ou mettent-ils en œuvre d'autres explications ?

**Interprétation de l'augmentation du pH avant l'équivalence**

Avant l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N=120)
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i>	56,5
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math> Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	16
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	10
<i>Autres</i>	12,5
<i>Sans réponse</i>	5
	100

**Tableau 30a : Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Plus de la moitié des élèves (56,5%) expliquent l'augmentation de pH par une diminution de la quantité d'ions oxonium. La moitié d'entre eux (35/66) mentionnent dans leurs explications (Tableau 30b) que les ions hydroxyde sont en défaut ou que les ions oxonium sont en excès :

- *Le pH augmente car la quantité d'ions oxonium diminue et les ions hydroxyde sont les réactifs limitants.*
- *$H_2O$  se forme par la réaction  $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2 H_2O$ . Le pH tend donc vers celui de l'eau (7). La quantité d'ions  $OH^-$  n'augmente pas dans cette étape car ils réagissent au fur et à mesure avec  $H_3O^+$ .*

Nous avons regroupé de telles explications dans une catégorie intitulée « *Existence de transformations chimiques : ion  $OH^-$  limitant* ». Environ un tiers des élèves (20/66) expliquent simplement que les ions oxonium réagissent :

- *La diminution des ions oxonium s'explique par leur réaction avec les ions hydroxyde.*

Nous avons intitulé de telles justifications « *Existence de transformations chimiques : réaction* » (Tableau 30b).

Avant l'équivalence		
Catégories d'explications		% (N=120)
Existence de transformations chimiques	ions $\text{OH}^-$ limitant	34
	réaction	24
Raisonnement basé sur les valeurs de pH		20
Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange		7,5
Autres		6
Sans réponse		8,5
		100

**Tableau 30b :** Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique – Avant l'équivalence - Répartition des explications

Un nombre non négligeable d'élèves (16%) expliquent l'augmentation de pH à la fois par une diminution de la quantité d'ions oxonium et par l'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde. Détaillons les justifications données par ces élèves.

Près de la moitié (9/19) ne font pas appel à des considérations spécifiques au titrage mais considèrent la valeur du pH, la basicité ou l'acidité de la solution. Ce sont des explications que nous avons intitulées « raisonnement basé sur le pH » :

- A  $t=0$  le pH est plus acide car il n'y a que des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Plus on ajoute d'ions  $\text{OH}^-$  (base), plus la solution devient basique donc il y a moins de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de plus en plus de  $\text{OH}^-$ .
- $\text{H}_3\text{O}^+$  est un acide fort tandis que  $\text{OH}^-$  est une base forte donc lorsqu'on ajoute progressivement la quantité de  $\text{OH}^-$ , la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue donc le pH augmente.

Près du tiers (6/19) sont accompagnées d'explications en termes de transformation chimique entre les ions oxonium et hydroxyde :

- On verse de la solution d'hydroxyde de sodium dans le bécher donc on ajoute des ions hydroxyde. Comme il y a réaction, les ions oxonium diminuent.

- Lorsque l'on verse la solution d'hydroxyde de sodium, les ions  $\text{OH}^-$  contenus dans la solution vont réagir avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans la solution d'acide pour donner de l'eau ce qui fera augmenter la valeur du pH.

Globalement, plus de la moitié des explications (58%) font référence à l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence.

Enfin, nous notons que quelques élèves (10%) expliquent l'augmentation de pH par une augmentation de la quantité d'ions hydroxyde. Les justifications qui accompagnent ce type de réponses ne font pas état, pour les trois quarts (9/12), de transformations chimiques avant l'équivalence :

- On verse petit à petit de la solution d'hydroxyde de sodium dans le bécher donc la quantité d'ions hydroxyde augmente et provoque une augmentation du pH.
- Car dans l'expérience, on a de la solution d'acide chlorhydrique or on ajoute la solution d'hydroxyde de sodium qui contient des ions  $\text{OH}^-$ . Donc plus l'expérience avance, plus il y aura d'ions  $\text{OH}^-$  jusqu'à saturation. Donc le pH augmente car la solution de départ était acide, on ajoute des ions basiques, donc le pH augmente.

Ces justifications sont regroupées dans la catégorie «Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange ». Nous notons que cette dernière catégorie d'explications apparaît dans une faible proportion (7,5%).

### **Interprétation de l'augmentation de pH après l'équivalence**

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	% (N=120)
Augmentation de la quantité d'ions $\text{OH}^-$	68
Diminution de la quantité d'ions $\text{H}_3\text{O}^+$ Augmentation de la quantité d'ions $\text{OH}^-$	15
Autres	10
Sans réponse	7
	100

**Tableau 31a : Titrage acido-basique avec suivi pHmétrique – Après l'équivalence - Répartition des réponses**

Comme nous l'observons (Tableau 31a) la grande majorité des élèves (68%) expliquent l'augmentation du pH après l'équivalence par une augmentation de la quantité des ions hydroxyde. Nous notons que les 4/5 de ces réponses sont accompagnées d'explications qui font appel à la notion de réactif limitant (Tableau 31b). Comme l'illustre la citation ci-après, le défaut en ions oxonium ou l'excès en ions hydroxyde est cité :

- *Les ions oxonium présents initialement en solution ont tous réagi avec les ions hydroxyde. Plus on ajoute de la solution d'hydroxyde de sodium, plus la quantité d'ions hydroxyde augmente, plus la solution est basique.*

Après l'équivalence	
Catégories d'explications	% (N=120)
<i>Défaut d'ions <math>H_3O^+</math></i>	62,5
<i>Raisonnement basé sur les valeurs de pH</i>	16,5
<i>Autres</i>	7
<i>Sans réponse</i>	14
	100

**Tableau 31b :** *Titration acido-basique avec suivi pHmétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

Un nombre non négligeable d'élèves (15%) choisissent l'association des deux propositions « Diminution de la quantité d'ions  $H_3O^+$  et augmentation de la quantité d'ions  $OH^-$  » pour expliquer l'augmentation de pH après l'équivalence. Plus du tiers d'entre eux (7/18) expliquent cependant leur choix par le défaut d'ions oxonium. Nous citons par exemple :

- *Les ions oxonium sont le réactif limitant, la quantité d'ions hydroxyde a augmenté, c'est une espèce basique donc le pH augmente.*

Une telle justification est comptabilisée dans la catégorie « Défaut d'ions  $H_3O^+$  ».

Un autre tiers des explications qui accompagnent ces réponses sont regroupées dans la catégorie « Raisonnement basé sur les valeurs de pH » :

- *Si l'on fait augmenter la quantité en  $OH^-$ , on fait donc diminuer la quantité en  $H_3O^+$ , ce qui fait augmenter le pH. De plus les ions  $OH^-$  sont caractéristiques de la phase basique donc d'un pH assez élevé.*
- *Le pH est témoin que l'on passe d'un milieu acide à basique*

- Parce que le pH augmente, il faut que les formes acides diminuent donc  $H_3O^+$  diminue (augmentation hydroxyde, diminution oxonium)
- $H_3O^+$  est une espèce acide,  $OH^-$  est basique donc l'augmentation du pH s'explique par la diminution de la quantité des ions oxonium et l'augmentation des ions hydroxyde

## 2.2.2. Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique

### 2.2.2.1. Présentation de l'énoncé

Comme pour la situation précédente, l'énoncé est composé de deux parties.

La première comporte la présentation de la situation de titrage. L'équation de la réaction utilisée et le graphique représentant la variation de conductance en fonction du volume de solution titrante sont donnés. En seconde partie, se trouve le questionnement. Il porte sur les variations de conductance. La première question s'intéresse à la diminution de conductance avant l'équivalence :

A votre avis, au cours de la partie 1, la diminution de la conductance s'explique par :

- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde  $OH^-$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions hydroxyde  $OH^-$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions oxonium  $H_3O^+$  présents dans le bécher
- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions oxonium  $H_3O^+$  présents dans le bécher
- ☐ L'effet de dilution
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas.

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

La seconde question est similaire, elle porte sur l'augmentation de conductance après l'équivalence :

*A votre avis, au cours de la partie 2, l'augmentation de la conductance s'explique par :*

- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  présents dans le bécher*
- ☐ *La diminution de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'augmentation de la quantité d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher*
- ☐ *L'effet de dilution*
- ☐ *Autre réponse : .....*
- ☐ *Je ne sais pas.*

***Expliquez votre (vos) choix :***

.....

.....

Les élèves peuvent cocher une ou plusieurs propositions. La proposition « autre réponse » permet de ne pas trop fermer les possibilités de réponse. Comme pour les situations précédentes, nous avons évité de faire apparaître le terme d'équivalence.

#### ***2.2.2.2. Résultats***

Dans une première partie, nous analysons comment les élèves expliquent la diminution de conductance avant l'équivalence. Est-ce qu'ils l'interprètent par une succession de transformations chimiques ? Mettent-ils en oeuvre d'autres raisonnements ?

Dans une seconde partie, nous étudions si les élèves interprètent l'augmentation de conductance par l'excès de réactif titrant ou s'ils mettent en oeuvre d'autres raisonnements.



**Interprétation de la diminution de conductance avant l'équivalence**

Avant l'équivalence		
Catégories de réponses		%( N=109)
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i>		54
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i>	<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	17,5
	<i>Diminution de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	10
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>		6,5
<i>Autres</i>		9,5
<i>Sans réponse</i>		2,5
		100

**Tableau 32a : Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Un peu plus de la moitié des élèves (54%) expliquent la diminution de la conductance avant l'équivalence par une diminution de la quantité d'ions oxonium. Un tiers (20/59) de ces réponses sont expliquées par la disparition d'ions oxonium qui réagissent. Nous avons regroupé de telles justifications dans la catégorie « *Existence de transformations chimiques avant l'équivalence - Réaction* » (Tableau 32b) :

- *C'est l'ion oxonium  $H_3O^+$  qui réagit lors de cette transformation chimique, donc plus on verse la solution d'hydroxyde de sodium, moins il y aura du  $H_3O^+$  dans la solution.*
- *La conductivité des ions oxonium est très importante or au cours de la réaction  $H_3O^+$  disparaît donc la conductance diminue.*

Près de 40% (25/59) des justifications indiquent aussi que les ions hydroxyde sont limitants :

- *Avant l'équivalence, tous les ions  $OH^-$  réagissent, il n'y en a donc pas dans la solution tandis que les ions  $H_3O^+$  diminuent au fur et à mesure qu'on ajoute de l'hydroxyde de sodium.*

- *Au cours de la première partie, l'OH réagit avec  $H_3O^+$  : il est limitant, c'est pourquoi la conductance diminue. »*

Nous avons regroupé ce type de justifications dans la catégorie « *Existence de transformations chimiques avant l'équivalence - Réactif titrant limitant* » (Tableau 32b).

Avant l'équivalence		
Catégories d'explications		%( N=109)
<i>Existence de transformations chimiques avant l'équivalence</i>	<i>Réactif titrant limitant</i>	25
	<i>Réaction</i>	29
<i>Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange</i>		7,5
<i>Compétition en nombre de particules</i>		3,5
<i>Autres</i>		21
<i>Sans réponse</i>		14
		100

**Tableau 32b – Titrage acido-basique avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des explications**

Un certain nombre d'élèves (10%) expliquent la diminution de la conductance par la diminution de la quantité d'ions oxonium et par la diminution de la quantité d'ions hydroxyde. Les deux tiers des explications accompagnant ce choix comportent cependant une référence à des transformations chimiques :

- *En fait la diminution de la conductance est la conséquence directe de la consommation des ions hydroxyde et oxonium. Les ions hydroxyde sont rapidement consommés tout comme les ions oxonium déjà présents. Il s'agit donc d'une diminution de la quantité d'ions oxonium et hydroxyde qui provoque la baisse progressive de la conductance.*

Un nombre non négligeable d'élèves expliquent la diminution de la conductance à la fois par la diminution de la quantité d'ions oxonium mais aussi par l'augmentation de la quantité

d'ions hydroxyde. En étudiant leurs justifications, nous notons que près d'un quart (5/19) de ces élèves raisonnent bien en termes de transformation chimique :

- *La réaction est  $H_3O^+ + OH^- = 2 H_2O$  donc si on ajoute des ions  $OH^-$  la quantité d'ions  $H_3O^+$  diminue vu que on ajoute des ions  $OH^-$  par dosage ici, j'ai choisi ces deux réponses. [Diminution des ions  $H_3O^+$ , augmentation des ions  $OH^-$ ]*
- *D'après le graphique de la conductance, la conductance diminue donc les ions  $H_3O^+$  disparaissent. Mais ils disparaissent grâce à l'ajout d'ions  $OH^-$  car ils réagissent ensemble pour former de l'eau.*

Deux justifications semblent assez éloignées de la notion de titrage, elles suggèrent plutôt l'idée d'une compétition entre les deux espèces :

- *Plus il y a d'ions hydroxyde, moins il y a d'ions oxonium dans le bécher.*
- *S'il y a une augmentation d' $OH^-$  alors il y a une diminution d' $H_3O^+$ .*

Seul l'équilibre de dissociation de l'eau serait pris en compte ici.

L'autre moitié des justifications sont très variées.

Globalement, plus de la moitié des élèves (54%) considèrent bien l'existence de transformations chimiques avant l'équivalence avec ce type de questionnement.

Quelques élèves (6,5%) expliquent la diminution de la conductance par l'« augmentation de la quantité d'ions hydroxyde ». Quatre apportent des justifications de type « mélange » telles que celle-ci :

- *Les ions  $OH^-$  compensent la conductivité des ions  $H_3O^+$  donc la conductance diminue. Dans la partie 2, les ions  $H_3O^+$  sont consommés à partir de l'équivalence donc l'apport des ions  $OH^-$  augmente la conductance.*

De telles explications représentent une faible proportion (7,5%).

### ***Interprétation de l'augmentation de conductance après l'équivalence***

Comme nous pouvons l'observer ([Tableau 33a](#)), plus des deux tiers des élèves (70%) expliquent l'augmentation de conductance après l'équivalence par l'augmentation de la quantité d'ions hydroxyde. Les autres types de réponses ne sont pas en proportion significative.

Après l'équivalence	
Catégories de réponses	%( N=109)
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	70
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i> <i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	4
<i>Autres</i>	17
<i>Sans réponse</i>	9
	100

**Tableau 33a :** *Titration acido-basique avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des réponses*

La majorité des élèves (59%) argumentent leurs choix par le défaut en ions oxonium ou l'excès d'ions hydroxyde. Il est à noter qu'un quart des réponses sont sans explication.

Après l'équivalence	
Catégories d'explications	%( N=109)
<i>Défaut d'ions <math>H_3O^+</math></i>	59
<i>Notion de mélange</i>	1
<i>Autres</i>	15
<i>Sans réponse</i>	25
	100

**Tableau 33b :** *Titration acido-basique avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

### 2.2.3. Titration par précipitation avec suivi conductimétrique

#### 2.2.3.1. Présentation de l'énoncé

L'énoncé est composé de deux parties.

La première consiste en la présentation de la situation expérimentale avec des schémas. L'équation de la réaction mise en jeu et le graphique représentant la variation de conductance en fonction du volume de solution titrante sont donnés.

En seconde partie, se trouve le questionnaire ; il porte sur les variations de conductance. La première question s'intéresse à la diminution de conductance avant l'équivalence :

A votre avis, au cours de la partie 1, la diminution de la conductance s'explique par :

- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'effet de dilution
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas.

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

La seconde question est similaire, elle porte sur l'augmentation de conductance après l'équivalence :

A votre avis, au cours de la partie 2, l'augmentation de la conductance s'explique par :

- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions argent  $\text{Ag}^+$  présents dans le bécher
- ☐ La diminution de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'augmentation de la quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  présents dans le bécher
- ☐ L'effet de dilution
- ☐ Autre réponse : .....
- ☐ Je ne sais pas.

**Expliquez** votre (vos) choix :

.....

Les élèves peuvent cocher une ou plusieurs propositions. La proposition « autre réponse » permet de ne pas fermer les possibilités de réponse. Comme pour les situations précédentes, nous avons évité de faire apparaître le terme d'équivalence.

### 2.2.3.2. Résultats

Comme nous l'avons fait pour le titrage acido-basique avec suivi conductimétrique, nous analysons dans une première partie comment les élèves expliquent la diminution de conductance avant l'équivalence. Est-ce qu'ils l'interprètent par une succession de transformations chimiques ? Mettent-ils en oeuvre d'autres raisonnements ?

Dans une seconde partie, nous étudions si les élèves interprètent l'augmentation de conductance par l'excès de réactif titrant ou s'ils mettent en oeuvre d'autres raisonnements.

#### *Interprétation de la diminution de conductance avant l'équivalence*

Avant l'équivalence (Tableau 34a), un grand nombre d'élèves (42,5%) expliquent bien la diminution de la conductance par la diminution de la quantité d'ions chlorure.

Avant l'équivalence		
Catégories de réponses		%( N= 118)
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>Cl^-</math></i>		42,5
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>Cl^-</math></i>	<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>	18,5
	<i>Diminution de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>	13
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>Ag^+</math></i>		6
<i>Autres</i>		13
<i>Sans réponse</i>		7
		100

**Tableau 34a : Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence - Répartition des réponses**

Plus des deux tiers de ces élèves (35/50) expliquent la diminution de la quantité des ions chlorure soit en spécifiant que ces ions réagissent (catégorie « existence de transformations chimiques – réaction », Tableau 34b) soit en citant le défaut en ions argent avant l'équivalence (catégorie « existence de transformations chimiques – réactif titrant limitant »)

Avant l'équivalence		
Catégories d'explications		%( N= 118)
<i>Existence de transformations chimiques avant l'équivalence</i>	<i>Réactif titrant limitant</i>	18,5
	<i>Réaction</i>	31,5
<i>Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange</i>		5
<i>Autres</i>		25,5
<i>Sans réponse</i>		19,5
		100

**Tableau 34b** – *Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique – Avant l'équivalence -Répartition des explications*

Un certain nombre d'élèves (13%) expliquent à la fois la diminution de la conductance par la diminution de la quantité d'ions chlorure et par la diminution d'ions argent. L'étude de leurs explications nous montre que pour les trois quarts d'entre eux il est bien fait mention de l'existence de transformations chimiques puisqu'ils expliquent que les deux espèces chimiques réagissent (catégorie « existence de transformations chimiques – réaction ») :

- *Les ions argent et chlorure sont consommés donc la conductance diminue.*
- *La conductance diminue car avant l'équivalence les ions argent et chlorure réagissent pour donner la molécule de chlorure d'argent.*

Un nombre non négligeable d'élèves (18,5%) expliquent la diminution de la conductance par la diminution de la quantité d'ions chlorure et par l'augmentation de la quantité d'ions argent. La moitié d'entre eux (11/22) expliquent cependant que les espèces chimiques réagissent (catégorie « existence de transformations chimiques – réaction ») :

- *On ajoute des ions argent qui réagissent avec les ions chlorure.*
- *L'augmentation d' $\text{Ag}^+$  qui réagit entraîne une diminution de  $\text{Cl}^-$ , cela pourrait expliquer la partie 1 de la courbe.*

Différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces choix. Il se pourrait qu'il s'agisse d'une « simple » confusion de termes entre « ajout » et « augmenter ». Les élèves pourraient confondre l'augmentation du volume total de solution titrante ajoutée depuis le début du titrage, grandeur indiquée sur l'axe des abscisses du graphique et une augmentation de la quantité d'ions argent présents dans le système chimique. On peut aussi se demander si les élèves ne dissocieraient pas l'ajout de solution titrante de la transformation chimique entre les deux ions, ils omettraient que la transformation chimique est instantanée.

Globalement, la moitié des élèves (50%) raisonnent en termes de transformations chimiques avant l'équivalence.

Quelques rares élèves (6%) expliquent la diminution de la conductance par l'augmentation de la quantité des ions argent et peu d'explications (5%) laissent supposer l'idée d'un mélange :

- *En ajoutant un volume V d'ions argent dans le bécher, ils ne réagissent pas encore avec les ions chlorure.*

#### ***Interprétation de l'augmentation de la conductance après l'équivalence***

<b>Après l'équivalence</b>	
<b>Catégories de réponses</b>	<b>%( N= 118)</b>
<i>Augmentation de la quantité d'ions Ag<sup>+</sup></i>	55
<i>Autres</i>	32,5
<i>Sans réponse</i>	12,5
	100

**Tableau 35a : Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des réponses**



Après l'équivalence	
Catégories d'explications	%( N= 118)
<i>Ions <math>Cl^-</math> limitant</i>	46,5
<i>Autres</i>	24
<i>Sans réponse</i>	29,5
	100

**Tableau 35b** : *Titration par précipitation avec suivi conductimétrique – Après l'équivalence - Répartition des explications*

Plus de la moitié des élèves (55%, [Tableau 35a](#)) expliquent l'augmentation de la conductance après l'équivalence par l'augmentation de la quantité des ions argent. Et la plupart (46,5%) argumentent ce choix en faisant référence à l'excès d'ions argent ou au défaut d'ions chlorure.

Nous notons que plus d'un quart des réponses (29,5%) sont sans justification.

### 3. Discussion

Nous avons noté la persistance chez des élèves de terminale de représentations déjà détectées avec des élèves de première et nous en avons vu émerger d'autres. Dans une première partie, nous en faisons la synthèse. Cela nous conduit à répondre à notre première question de recherche :

- Comment les élèves de terminale scientifiques décrivent-ils l'évolution du système chimique ?

Nous pouvons ensuite dans une deuxième partie nous consacrer à l'analyse des variables mises en jeu pour l'ensemble des titrages considérés. Ce qui nous permet d'apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

- En quoi les raisonnements des élèves dépendent-ils des techniques de titrage ? du type de graphique ? du type de question ?

### 3.1. Comment les élèves de terminale scientifique décrivent-ils l'évolution du système chimique au cours d'un titrage ?

Nous ne considérons dans cette partie que les réponses au questionnaire « composition du système chimique ».

Près d'une moitié des élèves (de 47% à 52%) décrivent convenablement ce qui se passe au cours du titrage acido-basique quelle que soit la technique de suivi utilisée et au cours du titrage par précipitation. Ils sont un peu plus d'un tiers (39,5%) en ce qui concerne le titrage des ions fer II par le permanganate de potassium. Nous allons rapporter maintenant les autres principales représentations mises en œuvre par les élèves. Nous commençons par la manifestation de la conception de type mélange, la plus fréquente. Puis nous discuterons d'une représentation qui apparaît dans le cas du titrage par oxydoréduction et de représentations qui apparaissent lors des titrages acido-basiques et par précipitation.

#### 3.1.1. Manifestation de la conception de type « mélange » avant l'équivalence

Deux données nous permettent de repérer les manifestations de la conception de type « mélange » avant l'équivalence. Il s'agit de la fréquence des réponses « Deux réactifs » avant l'équivalence et de la fréquence des explications regroupées dans la catégorie « Pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange ». Nous avons résumé ces données pour l'ensemble des titrages dans le tableau suivant.

Titrage avec :	changement de couleur de la solution des ions fer II par les ions permanganate	indicateur coloré de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	suivi pH-métrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	suivi conductimétrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium	suivi conductimétrique des ions chlorure par le nitrate d'argent
Réponse de type « deux réactifs »	26%	35,5%	35,5%	37,5%	24%
Explications de type « Pas de transformation chimique avant l'équivalence, mélange ».	28%	29,5%	29,5%	29%	17%

**Tableau 37 :** Manifestations de la conception « mélange » avant l'équivalence - Questionnement « Composition du système chimique »

Nous notons que d'un quart à un peu plus d'un tiers des élèves entourent les deux réactifs avant l'équivalence. De plus, hormis le cas du titrage conductimétrique des ions chlorure, au moins un quart des explications sont du type « mélange ». Comme en première scientifique, cette conception apparaît de façon non négligeable dans toutes les situations proposées en réponse au questionnaire « Composition du système chimique ».

### 3.1.2. Discussion au sujet des réponses de type « réactifs et produits » avant l'équivalence dans le cas du titrage par oxydoréduction des ions fer II par les ions permanganate

Dans le cas du titrage des ions fer II par les ions permanganate, nous avons constaté qu'un nombre non négligeable d'élèves (16%) choisissent d'entourer les deux réactifs et les deux produits avant l'équivalence. Notons qu'il s'agit de la seule situation en terminale scientifique pour laquelle la liste des espèces chimiques comporte les produits de la transformation chimique. Dans les justifications données par les élèves, l'existence de transformations chimiques apparaît. En voici un exemple :

- *Car la réaction chimique s'est déclenchée donc toutes les espèces chimiques sont présentes.*

Plus des 2/3 de ces élèves entourent les produits seuls après l'équivalence. L'équivalence apparaît pour ces élèves comme le moment où les deux réactifs sont entièrement consommés comme l'illustrent les explications données par un élève :

- [avant l'équivalence] *La réaction est en cours, il y a à la fois les réactifs et les produits.* [après l'équivalence] *La réaction est totale,  $Fe^{2+}$  et  $MnO_4^-$  sont consommés en totalité.*

Quatre élèves (sur 20) entourent les produits et les ions permanganate. Ils n'omettent pas l'excès de permanganate après l'équivalence mais leur raisonnement est par ailleurs assez proche des 2/3 d'explications discutées précédemment, nous rapportons ici les justifications avant et après l'équivalence particulièrement intéressantes :

- [avant l'équivalence] *La réaction n'est pas totale, il reste donc des réactifs ( $MnO_4^-$  et  $Fe^{2+}$ ). Mais on a commencé à verser la solution de permanganate de potassium, ainsi la réaction a commencé, on trouve donc les produits ( $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ).* [après l'équivalence] *La réaction est totale donc les réactifs sont normalement consommés.*

*Avec 20 mL de solution de permanganate, on trouve alors les produits puisque la réaction a eu lieu. Néanmoins, il y a un surplus de solution de permanganate (23mL) car la réaction est totale à 20 mL donc  $\text{MnO}_4^-$  est présent car il ne réagit plus.*

Plusieurs points sont à souligner dans ces explications. Premièrement, nous relevons une mauvaise interprétation de ce qu'est une réaction chimique totale. Il semblerait que pour ces élèves « total » signifie que les deux réactifs sont totalement consommés. Dans ce type de représentation, la réaction ne serait donc totale qu'à l'équivalence. Deuxièmement, ceci entraînerait qu'avant l'équivalence, la réaction étant pour les élèves non totale ou pas encore totale, ils entourent les 4 espèces chimiques peut-être en référence aux équilibres chimiques qu'ils étudient en terminale scientifique. L'équilibre chimique correspond au cas de transformations chimiques où réactifs et produits peuvent en effet coexister. Il nous semble légitime de nous demander si de tels raisonnements ne proviendraient pas de difficultés de compréhension des notions de réaction chimique totale et d'équilibre chimique. De plus, nous ne relevons pas ce type de réponses en première scientifique alors que le questionnement est rigoureusement identique. Ce qui tendrait à confirmer ici un effet de l'enseignement en terminale scientifique avec l'étude des équilibres chimiques.

### **3.1.3. Discussion au sujet des réponses de type « deux réactifs » après l'équivalence**

Les réponses où sont entourés les deux réactifs après l'équivalence n'apparaît que dans le cas du titrage acido-basique pour les trois techniques de suivi et dans le cas du titrage par précipitation.

En ce qui concerne le titrage acido-basique, il se dégage un raisonnement qui repose sur l'acidité ou la basicité du système chimique que nous discutons plus en détail au paragraphe suivant lors de l'étude de la variable « technique de suivi ».

Par contre, pour le titrage par précipitation, les explications sont pour la plupart non exploitables comme nous l'avons spécifié lors de l'analyse des résultats. Nous ne relevons pas cette réponse dans le cas du titrage par oxydoréduction. Nous devons nous interroger sur l'effet de l'absence du produit dans la liste des espèces chimiques à entourer. Il serait nécessaire d'étudier ce que deviendrait cette réponse si la liste comportait l'espèce chimique chlorure d'argent.

### 3.2. Eude des effets de quelques variables

Nous utilisons les résultats obtenus pour le titrage acido-basique selon les trois techniques de suivi pHmétrique, conductimétrique, avec indicateur coloré. La réaction chimique, la formulation des questions pour le questionnaire « composition du système chimique » d'une part et « variation » d'autre part étant identiques, ces variables sont fixées et nous pouvons alors étudier les effets de la technique de suivi et du questionnaire utilisés. Et puis, pour le titrage acido-basique, nous pouvons comparer l'apport de chaque type de représentation graphique (variation de conductance ou variation de pH).

#### 3.2.1. Description par les élèves de l'évolution du système chimique selon la technique de suivi

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus pour le questionnaire « Composition du système chimique » avant puis après l'équivalence.

Avant l'équivalence, nous observons une grande stabilité des résultats (Tableau 38a).

Avant l'équivalence			
Catégories de réponses	Type de suivi		
	Conductimétrique	Indicateur coloré	pH-métrique
	% (N= 69)	%(N=113)	%(N=104)
<i>Réactif titré</i>	61	60	58,5
<i>Deux réactifs</i>	37,5	35,5	35,5

**Tableau 38a : Principaux types de réponse avant l'équivalence - Questionnement « Composition du système chimique »**

Les réponses les plus fréquentes « réactif titré » et « deux réactifs » apparaissent dans les mêmes proportions pour toutes les techniques de suivi.

Comparons maintenant les principaux types d'explications donnés par les élèves (Tableau 38b).

Avant l'équivalence				
Explications		Type de suivi		
		Conductimétrique % (N= 69)	Indicateur coloré %(N=113)	pH-métrique %(N=104)
<i>Réactif titrant limitant</i>		58	55,5	52
<i>Pas de transformation avant l'équivalence</i>	<i>mélange</i>	29	29,5	26
	<i>Raisonnement basé sur le pH</i>		7	11.5

**Tableau 38b : Principaux types d'explications avant l'équivalence - Questionnement « Composition du système chimique »**

Nous notons une stabilité des résultats pour le raisonnement en terme de réactif limitant et pour la conception « mélange » avant l'équivalence. Au moins la moitié des élèves raisonnent bien en terme de réactif titrant limitant. La conception de type « mélange » est repérée pour au moins un quart des élèves quelle que soit la technique de suivi. Et, dans des proportions moindres, un deuxième type d'explication apparaît pour le suivi avec indicateur coloré ou pHmétrique. Il s'agit d'un raisonnement basé sur la valeur du pH. Les élèves utilisent les indications de pH apportées par ces techniques (pH selon la couleur de l'indicateur coloré, valeur du pH lue sur le graphique). Dans ce cas, ils raisonnent sur l'acidité ou la basicité du système chimique pour répondre et ne font pas appel à la notion de titrage.

Après l'équivalence, la proportion d'élèves qui entourent l'ion hydroxyde (réactif titrant) est assez stable pour les trois techniques de suivi (Tableau 39a).

Après l'équivalence			
Catégories de réponses	Type de suivi		
	Conductimétrique % (N= 69)	Indicateur coloré %(N=113)	pH-métrique %(N=104)
<i>Réactif titrant</i>	68	69	63
<i>Deux réactifs</i>	13	18	26

**Tableau 39a :** Principaux types de réponse après l'équivalence - Questionnement « Composition du système chimique »

La fréquence de la catégorie de réponse « deux réactifs » varie selon la technique de suivi de 13% pour le suivi conductimétrique jusqu'à atteindre un quart des réponses pour le suivi pHmétrique. L'étude des explications (Tableau 39b) nous permet de comprendre cet écart.

Après l'équivalence			
Explications	Type de suivi		
	Conductimétrique % (N= 69)	Indicateur coloré %(N=113)	pH- métrique %(N=104)
<i>Excès de réactif titrant</i>	61	58,5	54
<i>La transformation a eu lieu</i>	14,5	7	4
<i>Raisonnement basé sur le pH</i>		20,5	20

**Tableau 39b :** Principaux types d'explications après l'équivalence - Questionnement « Composition du système chimique »

Comme nous l'avons noté avant l'équivalence, un certain nombre d'élèves raisonnent sur l'acidité ou la basicité du système chimique plutôt qu'en terme de titrage et entourent alors les

deux réactifs même après l'équivalence pour le titrage avec indicateur coloré et pour le suivi pHmétrique. Ce type de raisonnement est utilisé par un élève sur cinq.

En regroupant les catégories « excès de réactif titrant » et « la transformation a eu lieu », nous notons que les trois quarts des élèves raisonnent en terme de transformation chimique pour le suivi conductimétrique même si pour certains la transformation ne se produit qu'à l'équivalence. Par contre, pour les titrages avec indicateur coloré ou avec suivi pH-métrique, les élèves utilisent la notion de transformation chimique dans de moindres proportions : 65,5% pour l'indicateur coloré et 58% pour le suivi pH-métrique. Ces types de raisonnements sembleraient en compétition avec le raisonnement basé sur le pH.

En conclusion de ce paragraphe, nous retenons deux points. La conception de type « mélange avant l'équivalence » apparaît dans les mêmes proportions (chez un quart des élèves) quelle que soit la technique de suivi. Et lors des titrages avec indicateur coloré et suivi pHmétrique, les élèves peuvent utiliser des raisonnements basés uniquement sur le pH et qui ne reposent pas sur une compréhension du déroulement du titrage. La question posée est en quelque sorte détournée de son objectif.

### **3.2.2. Comment les élèves utilisent-ils les informations apportées par des différentes techniques de suivi ?**

Nous avons indiqué lors de la présentation des résultats comment les élèves utilisent les informations spécifiques apportées par les différentes techniques de suivi : variation de conductance et changement de pente, variation de pH et saut de pH, couleur de la solution et virage.

Pour le titrage avec suivi conductimétrique, nous avons noté que les élèves font peu référence aux variations de conductance (15%) et encore moins au changement de pente à l'équivalence (6%).

Par contre pour le titrage avec suivi pHmétrique, une référence aux valeurs de pH, extraites du graphique, est faite dans au moins un quart des explications. Ce qui est cohérent avec les raisonnements basés sur le pH que nous avons discutés précédemment. En ce qui concerne le saut de pH, il y est peu fait référence (7,5%). Nous ne retrouvons pas dans notre étude le lien établi par Naija (2004) entre le saut de pH et le fait que les élèves envisagent une seule transformation chimique à l'équivalence.



Pour le titrage avec indicateur coloré, les références à la couleur des solutions sont fréquentes (40%). Et, nous notons qu'elles accompagnent une fois sur deux (55%) des réponses correctes et environ un tiers (30%) des réponses incorrectes. La donnée de la couleur favoriserait plutôt l'obtention d'une réponse correcte. Nous ne pouvons pas cependant conclure sur le type de raisonnement utilisé : déroulement du titrage ou raisonnement uniquement basé sur l'acidité ou la basicité du système chimique.

### **3.2.3. Comment les élèves interprètent-ils les différentes représentations graphiques : variation de conductance et variation de pH ?**

Nous comparons dans cette partie les résultats obtenus lors des questionnements ciblés sur les variations de conductance ou de pH.

Tout d'abord nous nous interrogeons sur la manifestation de la conception « mélange » avant l'équivalence :

- Dans le cas du suivi conductimétrique, les élèves interprètent-ils la diminution de la conductance avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?
- Dans le cas du suivi pHmétrique, interprètent-ils l'augmentation de pH avant l'équivalence par une succession de transformations chimiques ?

Puis nous approfondissons les éléments de réponses déjà discutés dans le cas des questionnaires « composition du système chimique » à propos de l'usage des graphiques et l'interprétation qu'en font les élèves en terme de titrage.

- Comment les élèves interprètent-ils la diminution puis l'augmentation de conductance ?
- Comment les élèves interprètent-ils l'augmentation de pH avant puis après l'équivalence ?

#### ***Manifestation de la conception « mélange » avant l'équivalence***

Pour le suivi conductimétrique comme pour le suivi pHmétrique, la conception « mélange » avant l'équivalence se manifeste très peu. En effet rares sont les élèves à expliquer la diminution de la conductance ou l'augmentation du pH avant l'équivalence du fait de la seule augmentation de la quantité d'ions hydroxyde (respectivement 6,5% et 10%, Tableau 40a). Et rares sont les explications (7,5% dans les deux cas, Tableau 40b) du type mélange.

Avant l'équivalence		
Catégories de réponses	Type de suivi	
	pHmétrique % (N=120)	conductimétrique % (N=109)
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math></i>	56,5	54
<i>Diminution de la quantité d'ions <math>H_3O^+</math> Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	16	17,5
<i>Augmentation de la quantité d'ions <math>OH^-</math></i>	10	6,5

**Tableau 40a : Principaux types de réponses avant l'équivalence - Questionnement « Variation »**

#### ***Interprétation des variations de pH et de conductance avant l'équivalence***

Nous notons des résultats assez stables pour les deux titrages (Tableau 40a).

Les élèves expliquent bien la diminution de la conductance et l'augmentation de pH par la diminution de la quantité d'ions oxonium. Et nous notons que leurs raisonnements font pour la majorité appel aux notions de transformations chimiques (Tableau 40b) avant l'équivalence. Dans le cas du suivi pHmétrique, une partie des réponses appartenant à la catégorie « *diminution de la quantité d'ions  $H_3O^+$ , augmentation de la quantité d'ions  $OH^-$*  » peuvent s'expliquer par des considérations d'acidité de la solution selon les valeurs de pH, ce qui correspond à la catégorie d'explications « *Raisonnement basé sur les valeurs de pH* » (Tableau 18b). Les élèves prendraient alors en compte les ions hydroxyde produits par l'équilibre de dissociation de l'eau. Dans le cas du suivi conductimétrique, les élèves ne peuvent pas apporter de telles explications car ils n'ont pas accès aux informations de pH. Cependant, on peut se demander dans quelle mesure ils ne prendraient pas aussi en compte l'équilibre de dissociation de l'eau.

Avant l'équivalence			
Catégories d'explications		Type de suivi	
		pHmétrique % (N=120)	conductimétrique % (N=109)
<i>Existence de transformations chimiques</i>	<i>ions <math>\text{OH}^-</math> limitant</i>	34	25
	<i>réaction</i>	24	29
<i>Raisonnement basé sur les valeurs de pH</i>		20	
<i>Pas de transformation avant l'équivalence, notion de mélange</i>		7,5	7,5
<i>Sans explication</i>		8,5	14

**Tableau 40b : Principaux types d'explications avant l'équivalence - Questionnement « Variation »**

#### *Interprétation des variations de conductance et de pH après l'équivalence*

Pour les deux suivis, la réponse « *augmentation de la quantité d'ions  $\text{OH}^-$*  » et l'explication du type « *défaut d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$*  » apparaissent dans des proportions élevées et semblables (Tableaux 41a et 41b). Une majorité d'élèves raisonnent donc à l'aide de notions conformes au déroulement du titrage après l'équivalence.

Par contre, pour le suivi pHmétrique, nous retrouvons la réponse « *diminution de la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , augmentation de la quantité d'ions  $\text{OH}^-$*  » dans des proportions non négligeables (15%) ainsi que des raisonnements basés sur le pH (16,5%) du système chimique sans faire appel à la notion de titrage. En ce qui concerne le suivi conductimétrique, beaucoup de réponses sont données sans explication (25%).

Après l'équivalence		
Catégories de réponses	Type de suivi	
	pHmétrique	conductimétrique
	% (N=120)	% (N=109)
<i>Augmentation de la quantité d'ions OH<sup>-</sup></i>	68	70
<i>Diminution de la quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></i> <i>Augmentation de la quantité d'ions OH<sup>-</sup></i>	15	4
<i>Autres</i>	10	17
<i>Sans réponse</i>	7	9

**Tableau 41a :** Principaux types de réponses après l'équivalence - Questionnement « Variation »

Après l'équivalence		
Catégories d'explications	Type de suivi	
	pHmétrique	conductimétrique
	% (N=120)	% (N=109)
<i>Défaut d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></i>	62,5	59
<i>Raisonnement basé sur les valeurs de pH</i>	16,5	
<i>Autres</i>	7	16
<i>Sans explication</i>	14	25

**Tableau 41b :** Principaux types d'explications après l'équivalence - Questionnement « Variation »

En conclusion, les résultats sont assez similaires pour les deux techniques de suivi. La conception « mélange » avant l'équivalence se manifeste peu avec ce type de questionnement, les élèves interprètent assez bien en termes de transformations chimiques les variations de conductance comme les variations de pH. Pour le suivi pHmétrique, nous notons cependant que certains raisonnements ne semblent pas être issus d'une représentation en termes de réaction de titrage (considérée comme totale) mais plutôt en terme d'équilibre de dissociation de l'eau.

## 4. Conclusion

Cette étude en terminale scientifique nous a permis d'approfondir les conclusions obtenues en première scientifique en terme de représentation du titrage. Elle nous permet également de formuler des conclusions sur les effets de certaines variables. Nous développons maintenant chacun de ces points.

### *A propos des représentations*

Avant l'équivalence, nous observons la manifestation de la conception « mélange » chez au moins un quart des élèves. Cette conception émerge avec le questionnement « Composition du système chimique ». Cette conception est, comme en première scientifique, légèrement moins fréquente dans le cas du titrage conductimétrique mettant en jeu une réaction de précipitation. Notons que la comparaison des résultats du titrage acido-basique selon les trois techniques de suivi (avec indicateur coloré, conductimétrique, pHmétrique) nous confirme que la manifestation de cette conception est très stable pour les trois techniques de suivi et est indépendante du type de suivi. Cette conception perdure en terminale.

Par contre, nous observons en terminale des évolutions des représentations caractérisées en première. Premièrement, dans le cas des titrages avec changement de couleur de la solution, nous avons noté l'affirmation qu'une (seule) transformation chimique se réalise à l'équivalence chez plus d'un tiers des élèves (tableau 42).

Première scientifique				
Titrage des ions fer II par les ions permanganate	Titrage du diiode par les ions thiosulfate		Titrage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium avec suivi conductimétrique	Titrage des ions chlorures par les ions argent avec suivi conductimétrique
42%	37%		9,5%	7%
Terminale scientifique				
Titrage des ions fer II par les ions permanganate	Titrage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium			Titrage des ions chlorures par les ions argent avec suivi conductimétrique
	Avec suivi conductimétrique	Avec indicateur coloré	Avec suivi pH-métrique	
16%	14,5%	7%	4%	4,5%

**Tableau 42 :** *Fréquence des explications du type « La transformation chimique a eu lieu » en première et terminale*

Une telle affirmation est beaucoup moins fréquente en terminale quel que soit le type de titrage. Observons-nous ici une évolution conceptuelle des élèves ?

Deuxièmement, nous observons en terminale dans le cas du titrage des ions fer II par les ions permanganate un effet sans doute de l'enseignement avec le type de réponse « réactifs et produits » avant l'équivalence non repérée en première et des justifications qui nous font supposer une représentation de type « équilibre chimique ». Nous relevons chez certains élèves une mauvaise maîtrise des notions de réaction totale et d'équilibre chimique.

### *A propos des effets des variables*

L'étude systématique des effets de la technique de suivi dans le cas du titrage acido-basique nous a montré que cette variable a peu d'effet sur les représentations que les élèves se font du titrage.

Le type de questionnement est plus déterminant. En effet, la conception « mélange » est très fréquente lors du questionnement « Composition du système chimique » alors qu'elle ne se manifeste quasiment pas avec le questionnement « Variation ». En ce qui concerne la représentation de type « Equilibre chimique », nous pouvons supposer que son émergence dans le cas du titrage des ions fer II par les ions permanganate est favorisé par la formulation de la question où figure dans la liste des espèces chimiques les produits de la réaction chimique alors qu'ils n'y figurent pas pour tous les autres titrages.

Si la technique de suivi semble avoir peu d'effet sur les représentations, nous discutons maintenant d'autres effets que nous avons pu observer à propos de l'usage des informations spécifiques à chaque technique de titrage et à propos de l'usage des représentations graphiques. Premièrement, nous notons que les informations concernant la couleur du système chimique sont fréquemment considérées mais servent aussi bien pour argumenter des réponses correctes qu'incorrectes. Deuxièmement, les élèves utilisent peu les informations apportées par les graphiques de variation de conductance lors du questionnement « Composition du système chimique ». Enfin, nous observons que les informations relatives au pH (couleur de la solution ou valeur du pH lue sur le graphique) permettent à un nombre non négligeable d'élèves de répondre à la question relative à la « Composition du système chimique » sans avoir à considérer le processus de titrage. Ils raisonnent alors en supériorité numérique d'une espèce chimique sur l'autre selon l'acidité ou la basicité du milieu. Nous retrouvons le même effet avec le questionnement « variation ». Les élèves peuvent dans le cas du suivi pHmétrique justifier la variation de pH sans faire appel à la notion de transformation chimique. Ils ne mobilisent alors pas des connaissances relatives au titrage. Dans le cas du suivi conductimétrique, un tel effet ne peut pas s'observer. Ce résultat confirme l'hypothèse que nous avons énoncée au paragraphe 4.3. du chapitre 2. : chaque graphique (variation de pH ou variation de conductance) permet aux élèves d'accéder à des contenus théoriques

différents. Et si l'on souhaite développer chez les élèves une réflexion sur le processus de titrage, le graphique de variation de pH ne semble pas le plus adapté.

## Conclusions et perspectives

L'un des objectifs de cette recherche est d'étudier la compréhension des titrages par les élèves du secondaire. Comme nous l'avons expliqué en introduction de ce travail, nous nous intéressons aux notions de réaction et transformation chimique, de stoechiométrie et de réactif limitant. Nous avons consacré une partie de notre travail à établir les représentations des titrages par les élèves compte tenu du programme scolaire actuel. Ce dernier, nous le rappelons, définit le processus de titrage comme une succession de transformations chimiques jusqu'à l'équivalence, l'équivalence correspondant au changement de réactif limitant.

Notre premier axe de recherche, l'étude des réactifs limitants en seconde comme le second, l'étude des titrages en première puis en terminale scientifique nous ont permis de repérer et de caractériser des représentations fréquemment mises en oeuvre par les élèves. Ces études nous permettent de repérer les obstacles, les conceptions, les effets de l'enseignement usuel et de déterminer où en est l'acquisition du savoir visé. Elles complètent donc les résultats de recherches antérieures présentés lors de l'analyse bibliographique (chapitre 2, §2). Nous avons en effet noté que les travaux sur la stoechiométrie se focalisaient essentiellement sur la résolution de problèmes de stoechiométrie et qu'en ce qui concerne les travaux sur les titrages les résultats étaient très parcellaires et portaient essentiellement sur des titrages acido-basiques.

Une première partie de notre conclusion consiste en une synthèse des représentations à propos de l'arrêt d'une transformation chimique dans le cas d'une réaction totale et à propos du processus de titrage. Nous en dégageons les limites. Et nous revenons sur l'enjeu de distinguer transformation et réaction chimiques dans l'enseignement. En deuxième partie de notre conclusion, nous sommes alors en mesure de nous intéresser au deuxième objectif de notre recherche. Il s'agit de conclure sur les effets de quelques variables sur les représentations des titrages caractérisées ci avant. Ce qui nous amène à formuler des propositions pour l'élaboration de séquences d'enseignement apprentissage.

### *A propos des représentations*

En seconde, moins de la moitié des élèves utilisent la notion de réactif limitant pour expliquer l'arrêt d'une transformation chimique ; les élèves mettent en oeuvre deux types de représentations. La première « *Les deux réactifs ont été totalement transformés à la fin de la transformation* » apparaît quels que soient les états physiques des réactifs : avant



enseignement, elle représente au moins un tiers des explications pour les situations 1 (oxyde de cuivre et carbone), 2 (solutions d'hydroxyde de sodium et de sulfate de cuivre) et 4 (fer et solution de sulfate de cuivre) ; après enseignement, elle représente encore un tiers des explications pour les situations 1 et 2 et près du quart pour la situation 4. Cette représentation semble être la plus commune. Elle est en compétition avec une seconde « *un seul des réactifs est totalement transformé à la fin de la transformation* ». Cette dernière se manifeste essentiellement dans le cas de transformations mettant en jeu un réactif solide et un réactif en solution : elle représente plus du tiers des réponses pour la situation 3 (craie et solution d'acide chlorhydrique) avant comme après enseignement et elle représente un quart des réponses avant enseignement et un tiers après enseignement pour la situation 4. L'enseignement actuel de la stoechiométrie avec tableau d'avancement semble avoir peu d'effet sur ces représentations que nous repérons avant comme après enseignement. La représentation « un seul des réactifs (le solide) a été transformé », révèle principalement une conception de type « agent patient » (Brosnan, 1989), parfois une confusion avec une transformation physique. La représentation « les deux ont été totalement transformés » est accompagnée d'explications qui montrent la difficulté des élèves à distinguer transformation et réaction chimiques. En particulier, nous avons observé que les élèves peuvent confondre l'état initial du système chimique avec la partie gauche de l'équation de réaction et l'état final du système avec le côté droit.

En ce qui concerne les représentations des titrages, nous avons montré que la conception « mélange » avant l'équivalence est très fréquente quelle que soit la technique de titrage utilisée : elle représente plus du tiers des réponses aux questions de type « Composition du système chimique » en première et plus du quart en terminale scientifique.

En première, pour les titrages avec changement de couleur de la solution, environ un tiers explicite que la transformation a lieu à l'équivalence. Nous retrouvons ici une conception déjà repérée chez des élèves de collège (Solomonidou & Stavridou, 1994) formulée en ces termes : il y a transformation chimique si un « évènement » est identifiable, le plus souvent par des manifestations phénoménologiques. Notons qu'ils utilisent le terme de réaction chimique au lieu de transformation chimique. Et certaines explications rendent compte d'une confusion entre transformation et réaction chimiques.

En terminale, l'explicitation que la transformation a lieu à l'équivalence est beaucoup moins fréquente. Nous observons, dans des proportions moindres (moins d'un élève sur cinq), un autre type de représentation qui repose sur l'idée d'un équilibre chimique avant l'équivalence. Nous supposons qu'il s'agit d'un effet de l'enseignement puisque les équilibres chimiques

sont étudiés en terminale. Cela illustre comment les élèves peuvent adapter leur représentation en fonction de connaissances nouvelles. Nous avons observé une mauvaise maîtrise des notions d'équilibre chimique et de réaction chimique totale dans certaines explications.

Dans l'étude sur les réactifs limitants en seconde comme dans l'étude sur les titrages, nous avons noté la difficulté pour certains élèves à distinguer clairement le registre empirique (transformation chimique) et le registre des modèles (réaction chimique). Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Kermen (2007) dans son étude sur la compréhension de l'évolution des systèmes chimiques en terminale. Nous avons montré que cette confusion s'installe dès la seconde lorsque cette distinction est enseignée pour la première fois. La seule étude de réactions totales et rapides ne permet pas sans doute aux élèves de mesurer l'enjeu de cette distinction. En première, alors que le titrage s'avère être un bon exemple pour donner du sens à la distinction entre transformation et réaction chimiques, on peut supposer que le manque de distinction les conforte dans la représentation d'une seule « *réaction* » chimique à l'équivalence.

### ***A propos des effets de quelques variables***

En première comme en terminale, nous montrons que la manifestation de la conception « mélange » avant l'équivalence dépend du type de questionnement et non de la technique de suivi. De plus, l'étude de l'usage par les élèves d'informations spécifiques à chaque technique de suivi nous a montré que ces informations ont peu d'incidence sur les représentations. Dans le cas des suivis avec changement de couleur de la solution ou avec indicateur coloré, les informations sur la couleur sont fréquemment utilisées (une fois sur deux) mais elles le sont aussi bien pour justifier des réponses correctes qu'incorrectes. Dans le cas du suivi conductimétrique, très peu d'élèves (moins d'un sur cinq) font référence au graphique de variation de la conductance. Le graphique de variation de pH est un peu plus fréquemment utilisé, nous revenons sur ce point lorsque nous discutons de l'effet du graphique sur les réponses données par les élèves.

Intéressons nous maintenant à la variable « questionnement ». Nous avons observé qu'alors que la conception « mélange » avant l'équivalence est bien présente avec le questionnement « Composition du système chimique », elle ne se manifeste quasiment plus avec le questionnement « Variation ». Une grande partie des élèves interprètent bien la diminution de conductance ou l'augmentation de pH par des transformations chimiques.

Nous revenons maintenant plus en détail sur la variable « graphique ». Nous avons constaté que lors du questionnement « Composition du système chimique », le graphique de variation

de pH est un peu plus fréquemment utilisé. Un nombre non négligeable d'élèves (un sur cinq) utilisent les valeurs de pH pour répondre à la question. Connaître la valeur du pH leur permet de conclure sur l'acidité ou la basicité de la solution et donc sur la présence en supériorité numérique d'une espèce sur l'autre, indépendamment de toute interprétation du processus de titrage, ce qui est un raisonnement très commun pour les élèves. Nous le retrouvons aussi lors du suivi avec indicateur coloré. Notons que les élèves semblent considérer des quantités de matière de même ordre de grandeur pour les deux espèces. Nous avons repéré exactement le même type de raisonnement pour le questionnement « Variation ». D'une part, nous notons donc un effet de la technique de suivi puisque ce type de raisonnement ne peut apparaître que si la technique utilisée apporte des informations sur le pH. D'autre part, en terme d'usage des graphiques, ces résultats confirment l'hypothèse qu'un type de graphique peut être plus ou moins adapté à l'acquisition du savoir visé par l'enseignement. En effet, du fait de ces possibles raisonnements basés sur le pH, le graphique de variation de pH semble moins propice à la compréhension du processus de titrage que celui basé sur les variations de conductance.

Pour terminer cette synthèse des résultats, revenons sur un dernier point à propos du titrage des ions chlorure par les ions argent avec suivi conductimétrique. Nous avons constaté en première comme en terminale et quel que soit le type de questionnement, des résultats légèrement meilleurs que dans tous les autres cas alors même que c'est un titrage peu ou pas étudié par les élèves puisqu'il n'apparaît pas dans les recommandations accompagnant les programmes. Nos investigations ne nous ont pas permis d'en comprendre l'origine. Cependant, lors de ce titrage, il y a formation d'un précipité, on peut se demander si, du fait de cet « évènement » observable, les manifestations de la conception « mélange » de solutions avant l'équivalence n'en seraient pas minimisées.

### ***Perspectives pour l'enseignement***

L'étude des représentations pour une grande variété de titrages nous a permis de bien repérer les difficultés des élèves et les obstacles à la compréhension des titrages qui résistent à l'enseignement usuel. Dans la perspective d'une recherche de type ingénierie didactique, nos résultats sont intéressants car ils renforcent les analyses préalables à l'élaboration de séquences d'enseignement apprentissage du titrage. Cette analyse des représentations et les résultats relatifs aux effets de quelques variables vont nous permettre maintenant de formuler un certain nombre de propositions en termes de stratégie d'enseignement.

Lors de l'analyse bibliographique, nous avons relevé des résultats (Naija, 2004) et des choix d'enseignement (Davous et al., 2000) qui préconisent l'usage dans l'enseignement de certaines techniques de suivi de titrage afin de faire comprendre aux élèves la succession de transformations chimiques avant l'équivalence. Dans notre étude, nous avons établi que la conception « mélange » se manifeste quelles que soient les techniques de suivi et qu'elle est très ancrée, elle résiste à l'enseignement. Ces résultats vont à l'encontre des propositions formulées par Naija (2004) et par les concepteurs du nouveau programme (Davous et al., 2000). Ils rapportent en effet que l'idée d'une seule transformation chimique à l'équivalence apparaîtrait seulement dans le cas des suivis colorimétriques et pHmétriques alors que nous l'observons aussi et dans les mêmes proportions dans le cas d'un suivi conductimétrique. Naija suggère que le saut de pH induit chez les élèves cette idée d'une unique transformation chimique à l'équivalence. Nous avons observé qu'effectivement il y a coïncidence dans les représentations des élèves entre transformation chimique et équivalence mais pour toutes les techniques de suivi y compris pour le suivi conductimétrique. Dans le même ordre d'idées, les concepteurs du programme avaient choisi d'introduire le titrage avec suivi conductimétrique en première car selon eux *« la variation linéaire de la conductance (si la dilution est négligeable) dès le premier ajout de réactif titrant permet de bien comprendre la transformation du système. »* (Davous et al., 2000). Or nous constatons dans le cas du questionnement « Composition du système chimique » que les élèves n'utilisent pas spontanément les informations apportées par le graphique de variation de conductance. Il nous semble que pour faire évoluer la représentation du titrage vers une succession de transformations chimiques avant l'équivalence, privilégier le suivi conductimétrique est insuffisant.

Au contraire, la variable « questionnement » paraît intéressante pour travailler sur les représentations des élèves et en particulier sur la conception « mélange » puisque cette dernière très fréquente dans le cas du questionnement « Composition du système chimique » ne se manifeste quasiment pas lors du questionnement « Variation », quelle que soit la technique de suivi. Il nous semblerait intéressant d'exploiter cet écart de représentation lors d'une séquence d'enseignement. Nous pouvons imaginer, pour un même titrage, soumettre le questionnement « Composition du système chimique » puis un peu plus tard le questionnement « Variation ». L'idée serait de mettre l'élève face à sa contradiction en confrontant l'une et l'autre de ses réponses.

Quant à l'usage des graphiques obtenus par conductimétrie et par pHmétrie, si, comme nous l'avons déjà discuté, l'un et l'autre ont peu d'effet sur la conception « mélange », par contre

le graphique de variation de conductance semble plus propice à une réflexion sur l'évolution du système chimique en termes de transformations chimiques que le graphique de variation de pH. Nous avons en effet montré que les élèves peuvent utiliser les informations de pH et répondre aux questions sans avoir à considérer le processus de titrage mais seulement en considérant l'acidité ou la basicité du système chimique.

Enfin, à plusieurs reprises lors de nos études, nous avons noté des difficultés des élèves à distinguer transformation et réaction chimique. Il nous semble que l'enseignement doit porter une attention particulière à cette distinction comme cela apparaît dans les recommandations des programmes. Kermen (2007) note que les enseignants ne mesurent pas toujours cet enjeu. Des schémas tels que celui du manuel scolaire que nous avons cité au chapitre 3 (figure 2 p.52) contribuent à cette confusion. Il semble que sur des schémas destinés à représenter une transformation chimique, il est important de ne pas se limiter aux réactifs et produits mais de bien faire apparaître aussi les espèces spectatrices, les solvants et les réactifs en excès dans l'état final. Comme ceux présentés par Kermen (2007) mais aussi Gaidoz, Vince & Tiberghien (2004), nos résultats illustrent à nouveau la nécessité que l'enseignement distingue bien la description de l'interprétation.

## Bibliographie

### Textes officiels et semi officiels

B.O. spécial, 24 septembre 1992

B.O. n°3, 16 février 1995

B.O. n°6, 12 août 1999.

B.O. n°7, 31 août 2000.

B.O. n°4, 30 août 2001.

Ministère de l'Éducation Nationale, (2000), *Accompagnement de programme, Chimie, Classe de seconde*, CNDP, Paris.

### Articles de revues, communications et livres

Abrieu J.-C. (1997), *Pratiques sociales et représentations*, Paris, PUF.

Anamuah-Mensah J. (1986), Cognitive strategies used by chemistry students to solve volumetric analysis problems, *Journal of Research in Science Teaching*, **23**, 759-769

Andersson B.R. (1990), Pupils' conceptions of matter and its transformations (age 12-16) *Studies in Science Education*, **18**, 53-85.

Arasasingham R.D., Taagepera M., Potter F. & Lonjers S. (2004), Using knowledge space theory to assess student understanding of stoichiometry, *Journal of Chemical Education*, **81**, 1517-1523.

Artigue M. (1988), Ingénierie didactique, *Recherche en didactique des mathématiques*, **9**, 281-308

Astolfi J.-P. & Develay M. (1989), *La didactique des sciences*, Paris, PUF.

Bachelard G. (1938), *La formation de l'esprit scientifique*, Paris, Vrin.

Berg C. & Phillips D. (1994), An investigation of the relationship between Logical Thinking Structures et the ability to construct et interpret Line Graphs, *Journal of Research in Science Teaching*, **31**, 323-344

Bessot A. & Richard F. (1979), Une étude sur le fonctionnement du schéma arbre par la commande de variables d'une situation. *Recherche en didactique des mathématiques*, **1**, 387-422.

Bisdikian, G. & Psillos, D. (2003), Enhancing the linking of theoretical knowledge to physical phenomena by real time graphing, in H. Niedderer & D. Psillos (Eds.), *Teaching and learning in the science laboratory*, Boston, Kluwer Academic Publishers, 193-204.

Bisdikian, G. & Psillos, D. (2004), The physical meaning of steps and slopes in absolute and differential graphs: Considering student views in the process of linking theory and phenomena, in D. Psillos (Guest Editor) *Themes in Education Special Issue Communicating Science : Approaches and Perspectives*

Brosnan T. (1990) Categorising macro and micro explanations of material change, in P.-L. Lijnse, P. Licht, W. de Vos & A.-J. Waarlo (Eds), *Relating macroscopic phenomena to microscopic particles*, Utrecht, CDβ Press, 198-212.

Brousseau G. (1982), *Les objets de la didactique des mathématiques*. Document de la II<sup>e</sup> Ecole d'été des mathématiques. Olivet.

Brousseau G. (1998), *Théorie des situations didactiques*, Grenoble, La Pensée sauvage.

Brousseau G. (2002), *Glossaire de quelques concepts de la théorie des situations didactiques en mathématiques*, disponible sur <http://perso.orange.fr/daest/guy-brousseau>.

Bruner J. (1966), *Toward a Theory of Instruction*, Harvard University Press.

Boujaoude S. & Barakat H. (2000), Secondary school students' difficulties with stoichiometry, *School Science Review*, **81**, 91-98.

Davous D., Feore M.C., Fort L., Lévêque T., Mauhourat M.B., Perchard J.P. & Jullien L. (1999), Transformation chimique d'un système, le modèle de la réaction chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **93**, 1-35.

Davous D., Feore M.C., Fort L., Lévêque T., Mauhourat M.B., Perchard J.P. & Jullien L. (2000), La mesure en chimie, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **94**, 3-32.

Davous D., Dumont M., Feore M.C., Fort L., Gleize R., Mauhourat M.B., Zobiri T. & Jullien, L. (2003) Les nouveaux programmes de chimie au lycée, *L'actualité chimique*, février 2003, 31-44.

Ducamp C. & Rabier A. (2007), Evaluation de la maîtrise de l'outil avancement de réaction pour des élèves de première scientifique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **101**, 319-332.

Duit R., Gropengießer H. & Kattman U. (2005), Towards science education research that is revealing for improving practice : the model of educational reconstruction, in H. E. Fischer (Ed) *Developing Standards in Research on Science Education*, the ESERA Summer School 2004, London, Taylor & Francis, 1-9.

Durkheim E. (1912), *Les formes élémentaires de la vie religieuse*, Paris, PUF, 1991 (5<sup>ième</sup> édition).

Frazer M.J. & Servant D. (1986) Aspects of stoichiometry titration calculations, *Education in Chemistry*, **23**, 54-56.

Frazer M.J. & Servant D. (1987) Aspects of Stoichiometry, where do students go wrong? *Education in Chemistry*, **24**, 73-75.

Gaidioz P., Vince J. & Tiberghien A. (2004), Aider les élèves à comprendre le fonctionnement de la physique et son articulation avec la vie quotidienne, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **97**, 71-84.

Gauchon L. (2002), *Etude des conceptions d'élèves à propos de la notion de réactif limitant*, Mémoire de Master non publié, Université Paris 7.



Giordan A. & de Vecchi G. (1987), *Les origines du savoir : des conceptions des apprenants aux concepts scientifiques*, Paris, Delachaux et Niestlé.

Grisard E. (2006), *Conceptions des transformations chimiques*, Mémoire de Master non publié, Université Paris 7.

Huddle P.A. & Pillay A.E. (1996), An In-Depth Study of Misconceptions in Stoichiometry et Chemical Equilibrium at a South African University, *Journal of Research in Science Teaching*, **33**, 65-77.

Jodelet D. (1991), *Les représentations sociales*, Paris, PUF.

Johsua S. & Dupin J.-J. (1993), *Introduction à la didactique des sciences et des mathématiques*, Paris, PUF.

Kermen I. (2005), Investigating students' and teachers' reactions to a curriculum on the evolution of a chemical system, in H.E. Fischer (Ed.) *Developing Standards in Research on Science Education*, Leiden, Taylor & Francis, 131-137.

Kermen I. (2007), *Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes chimique, observation de la mise en place d'un nouveau programme de chimie en terminale S : réactions des enseignants et des élèves face à l'introduction de l'évolution des systèmes chimiques*, Thèse de doctorat, Université Paris-Diderot, Paris 7.

Laugier A. & Dumon A. (2000), Travaux pratiques en chimie et représentation de la réaction chimique par l'équation-bilan dans les registres macroscopique et microscopique : une étude en classe de seconde (15-16ans), *Chemistry Education : Research et practice in Europe*, **1**, 61-75.

Maichle U. (1994), Cognitive Processes in Understanding Line Graphs, in W. Schnotz & R.W. Kulhavy, *Comprehension of Graphics*, Elsevier.

Méheut M., Saltiel E. & Tiberghien A. (1985), Pupils' (11-12 year olds) conceptions of combustion, *European Journal of Science Education*, **7**, 83-93.

Mokros J. & Tinker R. (1987), The impact of microcomputer-based labs on children's ability to interpret graphs, *Journal of Research in Science Teaching*, **24**, 369-384.

Moscovici R. (1976), *La psychanalyse, son image et son public*, Paris, PUF.

Nakhleh M.B. & Krajcik J.S. (1993), A protocol analysis of the influence of technology on students' actions, verbal commentary, et thought process during the performance of acid-base titrations, *Journal of Research in Science teaching*, **30**, 1149-1168.

Naija R. (2004), *Apprentissage des réactions acido-basiques : Mise en évidence et remédiation des difficultés des étudiants lors d'une séquence d'enseignement expérimental*, Thèse de Doctorat, Université Lumière, Lyon 2.

Piaget J. (1975), *L'équilibration des structures cognitives*, Paris, PUF.

Pinker S. (1990), A theory of graph comprehension, in R. Freedle (Ed.), *Artificial intelligence and the future of testing*, Hillsdale, N.J., Lawrence Erlbaum Associates, 73-126.

Robardet G. & Guillaud J.-C. (1997), *Eléments de didactique des sciences physiques*, Paris, PUF.

Schmidt H.-J. (1990), Secondary school students' strategies in stoichiometry, *International Journal of Science Education*, **12**, 457-471.

Sheppard K. (2006), High school students' understanding of titrations et related acid-base phenomena, *Chemistry Education Research et Practice*, **7**, 32-45

Stamovlasis D., Tsaparlis G., Charalambos K., Papaoikonomou D. & Zarotiadou E. (2005), Conceptual understanding versus algorithmic problem solving: further evidence from a national chemistry examination, *Chemistry Education Research and Practice*, **6**, 104-118.

Stavridou H. & Solomonidou C. (1989), Physical phenomena - chemical phenomena: Do pupils make the distinction ? *International Journal of Science Education*, **11**, 83-92.

Stavridou H. & Solomonidou C. (1998), Conceptual reorganization and the construction of the chemical reaction concept during secondary education. *International Journal of Science Education*, **20**, 205-221.

Stavridou H. & Solomonidou C. (1994) Les transformations des substances, enjeu de l'enseignement de la réaction chimique. *Aster*, **18**, 77-95.

Strauss A. & Corbin J. (1990), *Basics of Qualitative Research – Grounded Theory Procedures and techniques*, Newbury Park, Ca., Sage.

Tiberghien H., Psillos D. & Koumaras P. (1995), Physics instruction from epistemological and didactical basis, *Instructional Science*, **22**, 423-444.

Tsaparlis G. (2003) Chemical phenomena versus chemical reactions: do students make the connection? *Chemistry Education Research and Practice*, **4**, 31-43.

Viennot L. (1996), *Raisonnement en physique, la part du sens commun*, Bruxelles, De Boeck Université.

## Manuels scolaires

Duruphty A., Duruphty O., Giacino M. & Jaubert A. (1995), *ChimieTermS*, Paris, Hachette.

Durandeau J.P., Duruphty A., Bramand P., Duruphty O., Fanguet M., Fanguet R., Faye P., Giacino M., Jaubert A., Martegoutes R., Sahun R. & Thomassier G., (2000), *Physique-Chimie 2nde*, Paris, Hachette.